Tome 44 [N° 4-5 Avril-Mai 1947
Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

COLLOQUE DES HAUTS POLYMÈRES DE STRASBOURG
Novembre 1946 — 2e Fascicule

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

J. J. Hermann. — Déformation des gels cellulosiques ; Réseaux de chaînes avec flexibilité peu considérable.
Champetier et *Clément.* — Les phénomènes de solvatation en rapport avec le gonflement des dérivés cellulosiques.
P. H. Hermanns. — Sur le rapport domaines cristallisés. Domaines amorphes dans les fibres de celluloses.
Chedin. — Influence du vieillissement et de la composition du solvant sur le coefficient $n_{sp}c$.
Grabar et *Prudhomme.* — Action des ultrasons sur les molécules.
M. Mathieu. — Les réactions de la chimie colloïdale. Mécanisme de passage des polymères en solution.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 300 francs
Étranger .... 400 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 200 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 300 pour la France et Frs : 400 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 50 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

QUELQUES REMARQUES SUR L'EFFET DE LA CONCENTRATION ET DE LA POLYDISPERSION SUR LA SÉDIMENTATION PAR ULTRACENTRIFUGATION

Par Per-Olof KINELL

Institut de Chimie Physique, Université d'Upsala, Upsala (Suède)

RÉSUMÉ

On montre que, pour les substances monodispersées à constantes de sédimentation dépendantes de la concentration, la diminution uniforme de concentration avec la cellule en forme de secteur est plus grande que pour les substances dont les constantes de sédimentation sont indépendantes de la concentration. La conséquence immédiate de ce fait est que la valeur observée de la constante de sédimentation augmente d'une manière appréciable avec le temps. Pour une substance polydispersée sans effet de concentration, la polydispersion produit une diminution uniforme des valeurs observées de la constante de sédimentation avec le temps. Ceci est utile pour comprendre la signification de la constante de sédimentation. Il a été signalé aussi que, pour une substance manifestant un effet de polydispersion et de concentration, les deux effets peuvent se neutraliser, donnant ainsi une valeur assez constante.

En étudiant les substances macromoléculaires en solution au moyen de la sédimentation par ultracentrifugation, la diffusion, la viscosité, etc., on observe toujours que les constantes obtenues varient plus ou moins avec la concentration du composé macromoléculaire. Le comportement de la substance dépend de la concentration. Il en résulte que l'effet de concentration doit être éliminé en faisant les mesures dans une série de solutions de concentration décroissante. Les valeurs réelles des constantes sont alors obtenues par extrapolation graphique à la concentration zéro. Si l'extrapolation peut être faite exactement, cette méthode donne les valeurs réelles, en supposant que l'effet de concentration est d'une nature telle qu'il diminue avec la dilution. Toutefois il peut se présenter des phénomènes anormaux si les substances elles-mêmes changent avec la dilution. De tels exemples dans la sédimentation par ultracentrifugation sont fournis par les mesures de Pedersen sur l'hémoglobine de cheval (cf. Monographie de Svedberg et Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford 1940, p. 355 ; ce livre sera désigné dans la suite de cet article par *U. C.*) et les recherches de Malmgren et Lamm (1944) sur les métaphosphates de potassium à haut poids moléculaire.

Le premier objet de cet article est de montrer que la diminution uniforme de concentration, qui se produit toujours dans une sédimentation par centrifugation en utilisant une cellule en forme de secteur (*sector shape*) est affectée par un effet de concentration (*concentration dependence*) et que de plus, cette diminution de concentration a un retentissement sur les constantes de sédimentation déterminées.

Un autre facteur qui peut influencer les mesures par ultracentrifugation est la polydispersion des substances. Dans le cas des mesures de diffusion un tel effet a été signalé par Lamm (1937) et a été utilisé par Gralén (1941) pour apprécier le degré de polydispersion. L'effet de ce facteur sur les déterminations des constantes de sédimentation n'a pas encore été discuté. Säverborn (1945) et Jullander (1945) ont seulement discuté la signification de la constante de sédimentation pour les systèmes polydispersés.

Le second objet de cet article est de montrer qu'il existe un effet de polydispersion, et, en se basant sur celui-ci, de discuter le sens exact de la constante de sédimentation.

D'après Svedberg (1925), la constante de sédimentation, c'est-à-dire la vitesse de sédimentation dans un champ centrifuge unité, est définie par la relation suivante

$$s = \frac{1}{\omega^2 x}\frac{dx}{dt} \tag{1}$$

où ω désigne la vitesse angulaire, x la distance du centre de rotation et t le temps. En l'exprimant en fonction du poids moléculaire réel M et du coefficient de friction par mole, f, Svedberg donne aussi l'équation

$$s = \frac{M(1 - V\rho)}{f} \tag{2}$$

où V est le volume spécifique partiel du corps dissous et ρ la densité du solvant. Si maintenant, la sédimentation dépend de la concentration, il résulte de l'équation (2) que ceci doit être accompagné d'un effet de concentration pour le coefficient de friction f. Nous devons par conséquent introduire pour ce coefficient une fonction $f(c)$, où c est la concentration, soit

$$s(c) = \frac{M(1 - V\rho)}{f(c)}. \tag{3}$$

Si $c = 0$, $f(0) = f$ et $s(0) = s$. L'effet de la concentration sur V et ρ est certainement très faible dans la plupart des cas et a été négligé dans cette discussion. En supposant que, même dans le cas où il y a effet de concentration, la force centrifuge est égale à la force de friction, la vitesse de sédimentation est déterminée par

$$s(c) = \frac{1}{\omega^2 x} \frac{dx}{dt}. \tag{4}$$

Les calculs suivants sont conduits en supposant que la variation de densité et de viscosité du solvant peuvent être négligée. Ce n'est pas toujours le cas, et en particulier pour les solvants organiques à haute compressibilité, cet effet peut être très grand, comme l'ont signalé SVEDBERG et PEDERSEN (cf. *U. C.* p. 38). MOSIMANN et SIGNER (1944) ont donné une estimation quantitative de cet effet pour l'acétone. Nos suppositions impliquent une limitation, mais si la vitesse angulaire est faible, les variations de densité et de viscosité sont faibles aussi (*).

SVEDBERG et RINDE (1924) ont donné l'expression suivante pour la variation de la concentration avec une cellule en forme de secteur.

$$\frac{c}{c_0} = \left(\frac{x_0}{x}\right)^2 \tag{5}$$

dans laquelle c_0 représente la concentration initiale (analytique) et x_0 la distance du ménisque au centre de rotation.

En introduisant l'équation intégrée (1), nous obtenons (cf. *U. C.*, p. 18)

$$\frac{c}{c_0} = e^{-2\omega^2 st} \tag{6}$$

En procédant de la même façon que SVEDBERG et RINDE l'ont fait pour l'équation (5), nous obtenons l'équation suivante dans le cas où il y a effet de concentration pour une substance *monodispersée* :

$$\frac{c \cdot s(c)}{c_0 \cdot s(c_0)} = \left(\frac{x_0}{x}\right)^2. \tag{7}$$

Cette équation définit une fonction $\gamma = g(c_0, x)$, où $\gamma = c/c_0$, et cette fonction est unique, si la condition

$$s(c_0\gamma) + c_0\gamma s'(c_0\gamma) \neq 0 \tag{8}$$

est remplie. Il est facile de voir que

$$s(c_0\gamma) + c_0\gamma s'(c_0\gamma) = 0$$

est une condition nécessaire pour que la fonction $\varphi(c) = c \cdot s(c)$ ait des valeurs extrêmes. Par conséquent l'unicité de $\gamma = g(c_0, x)$ cesse pour tous points, où c prend les valeurs c_1, c_2,... pour lesquelles $\varphi(c)$ a ses valeurs extrêmes. Il est clair que la fonction $\varphi(c)$ joue un rôle important au cours de la sédimentation. La signification physique des cas où la condition (8) n'est pas satisfaite doit être représentée par des instabilités dans la solution.

Dans beaucoup de cas, la fonction $s(c)$ est monotone et décroissante ($s'(c) < 0$) ; ceci résulte des recherches expérimentales sur les polystyrolènes (SIGNER et GROSS, 1934), sur la cellulose et ses dérivés (GRALÉN, 1944, et JULLANDER, *loc. cit.*), le virus de la mosaïque du tabac (LAUFFER, 1944), les protéines du sérum (PEDERSEN, 1945), les polyuronides (SÄVERBORN, *loc. cit.*) et les polychloroprènes (I. SVEDBERG et KINELL, 1946). De plus, la fonction a une courbure telle que $s''(c) \geqslant 0$. Pour de telles fonctions $s(c)$, la fonction $\varphi(c)$ ne peut avoir qu'une seule valeur extrême $\varphi(c_1)$, et puisque $\varphi(0) = 0$ et $\varphi'(0) > 0$, cette valeur extrême doit être maximum. Si $s''(c) > 0$, ce maximum a lieu pour une valeur finie de c si

$$\lim_{c = \infty} \varphi(c) = 0.$$

Si $s''(c) = 0$, la valeur c qui correspond au maximum est toujours finie.

Dans ces conditions il est possible de montrer que la fonction $\gamma = g(c_0, x)$ est une fonction décroissante de x et que, si elle dépend de c_0, elle décroîtra avec l'accroissement de la concentration initiale.

Pour étudier la variation en fonction du temps, t, nous pouvons déduire des équations (4) et (7) l'expression suivante

$$\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c \cdot s(c)} + \frac{1}{s(c_0)} - \frac{1}{s(c)} = -2\omega^2 t. \tag{9}$$

Si la condition (8) est satisfaite, cette équation

(*) Une discussion complète de ces phénomènes, en rapport avec l'effet de concentration, sera publiée ailleurs. Les détails de notre discussion-ci y seront aussi donnés.

définit une fonction $\gamma = h(c_0, t)$ et si $s(c)$ a les propriétés mentionnées ci-dessus, on trouve que γ est une fonction décroissante de t. L'équation (9) qui ne renferme pas de paramètre x_0, montre clairement que γ nedépend pas du point d'origine dans la cellule. Ceci veut dire que l'effet de concentration ne produit pas de gradient de concentration dans la cellule.

Ainsi nous avons vu que le rapport de concentration c/c_0, dans le cas d'une sédimentation dépendante de la concentration, a les mêmes propriétés que dans le cas d'une sédimentation indépendante de la concentration. Toutefois ce rapport peut dépendre de la concentration initiale. De plus on peut facilement déduire de l'équation (7) que, pour des fonctions $s(c)$ du type discuté ci-dessus, la relation suivante est valable

$$(c/c_0)^{\text{dép. con.}} < (c/c_0)^{\text{indép. conc.}}$$

La diminution uniforme de concentration est par conséquent plus grande si la sédimentation de la substance dépend de la concentration. Il découle de ceci que de telles substances monodispersées manifestent une augmentation appréciable de la constante de sédimentation avec le temps et que cette augmentation est d'autant plus accentuée que l'effet de concentration est plus élevée. Le même raisonnement est probablement valable pour les substances polydispersées, mais le comportement de ces substances est compliqué par la polydispersion, comme on le verra plus tard.

Si nous appliquons nos formules à quelques fonctions spéciales $s(c)$, nous tirons des équations (7) et (9) pour la fonction de Gralén (cf. réf. 1944)

$$(10) \qquad s(c) = \frac{s_0}{1 + kc}$$

les expressions suivantes :

$$(11) \qquad \frac{c}{c_0} = \frac{(x_0/x)^2}{1 + kc_0[1 - (x_0/x)^2]}$$

et

$$(12) \qquad \frac{c}{c_0} = e^{-2\omega^2 s_0 t}.$$

En combinant les équations (4), (10) et (12), nous obtenons la relation suivante pour la distance au centre de rotation

$$(13) \qquad x = x_0 e^{\omega^2 s_0 t} \sqrt{\frac{1 + kc_0 e^{-2\omega^2 s_0 t}}{1 + kc_0}}.$$

De l'équation (12) il est évident que la diminution de concentration est indépendante de k et c_0. La substance se comporte comme si elle avait la constante de sédimentation s_0.

La fonction suivante est valable pour beaucoup de protéines (cf. Pedersen, réf. 1945) :

$$(14) \qquad s(c) = s_0(1 - kc)$$

où $0 \leqslant c < 1/k$. Ici la fonction $\varphi(c) = s_0 c(1 - kc)$ a un maximum pour $c = 1/2k$ et par conséquent la condition d'unicité (éq. 8) n'est satisfaite que pour $c_0 < 1/2k$. De l'équation (7) nous avons

$$(15) \qquad \left(\frac{c}{c_0}\right)^2 - \frac{1}{kc_0}\left(\frac{c}{c_0}\right) + \left(\frac{x_0}{x}\right)^2\left(\frac{1}{kc_0} - 1\right) = 0$$

avec la solution

$$(16) \qquad \frac{c}{c_0} = \frac{1}{2kc_0} \underset{-}{(+)} \sqrt{\frac{1}{4k^2c_0^2} - \left(\frac{x_0}{x}\right)^2\left(\frac{1}{kc_0} - 1\right)}$$

où le signe négatif seulement est compatible avec la condition $c/c_0 = 1$ pour $x = x_0$. En fonction du temps nous avons pour c/c_0.

$$(17) \qquad \text{Log}\,\frac{c(1 - kc_0)}{c_0(1 - kc)} + \frac{k(c_0 - c)}{(1 - kc_0)(1 - kc)} = -2\omega^2 s_0 t$$

qui ne peut pas être résolu explicitement en c/c_0.

Un autre résultat important de ces déductions est le fait que, pour les substances à sédimentation dépendante de la concentration, il n'est pas correct d'utiliser l'équation (5) pour calculer la concentration c_0 à partir du maximum dans le diagramme de sédimentation. Une autre formule, par exemple les équations (11) ou (16), doit être utilisée, suivant la nature de la variation de la constante de sédimentation avec la concentration. Il est clair aussi qu'il doit être théoriquement possible de déterminer l'effet de concentration à partir d'une seule expérience centrifugation. Pratiquement toutefois ceci est uniquement une question de précision.

Passons maintenant à la discussion de l'effet de polydispersion sur la constante de sédimentation. Cette discussion sera limitée au cas où nous n'avons pas d'effet de concentration. Si nous négligeons la diffusion de la substance, les différentes vitesses de sédimentation des différentes particules dans la substance polydispersée donneront naissance à un gradient de concentration dans la cellule. Lorsque la substance a sédimenté pendant le temps t, le changement de concentration dc dans l'intervalle $(x, x + dx)$ est dû à des particules ayant des constantes de sédimentation comprises dans l'intervalle $(s, s + ds)$. La concentration de ces particules au commencement

de la sédimentation était dc_0, et en s'appuyant sur l'équation (5) nous obtenons

$$dc_0 = dc\left(\frac{x}{x_0}\right)^2. \tag{18}$$

Cette expression a déjà été donnée par RINDE (1928) dans une discussion similaire sur les particules sphériques en vue d'obtenir leurs courbes de répartition. D'après l'équation (1) nous avons

$$x = x_0 e^{\omega^2 st} \tag{19}$$

et par conséquent

$$dx = x_0 \omega^2 t e^{\omega^2 st} ds. \tag{20}$$

En combinant les équations (18), (19) et (20) nous obtenons la fonction de répartition dc_0/ds pour les valeurs de s exprimées dans la courbe de gradient de concentration, c'est-à-dire

$$\frac{dc_0}{ds} = \frac{dc}{dx} x_0 \omega^2 t e^{3\omega^2 st} \tag{21}$$

ou en réarrangeant :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dc_0}{ds} \frac{e^{-3\omega^2 st}}{x_0 \omega^2 t}. \tag{22}$$

La détermination de la constante de sédimentation dans un essai de centrifugation, effectuée par exemple par la méthode de LAMM, méthode de la règle graduée (*scale method*) (cf. LAMM, *loc. cit.*), est basée sur le mouvement du point maximum de la courbe de gradient de concentration. De l'équation (22) on déduit que la valeur obtenue doit être située en un point de la courbe de répartition dc_0/ds. En vue d'étudier ceci, nous différentions l'équation (22) et nous obtenons la condition suivante pour le point maximum de la courbe dc/dx

$$\frac{d^2c_0}{ds^2} - 3\omega^2 t \frac{dc_0}{ds} = 0. \tag{23}$$

Nous voyons tout de suite que la valeur s_m déduite de x_m, et correspondant au point maximum de la courbe dc/dx, ne coïncide pas avec la valeur s_1 correspondant au point maximum de la courbe dc_0/ds. Dans l'équation (23) le terme $3\,\omega^2\,tdc_0/ds$ est toujours positif et ainsi d^2c_0/ds^2 doit être positif aussi. Par conséquent, pour des courbes de répartition à un seul maximum, nous avons

$$s_m(t) \leqslant s_1 \tag{24}$$

où l'égalité est valable pour $t = 0$. La fonction $s_m(t)$ est définie par l'équation (23) et nous avons alors

$$s'_m(t) = \frac{3\omega^2\psi(s_m)}{\psi''(s_m) - (3\omega^2 t)^2\psi(s_m)} \tag{25}$$

où $\psi(s_m) = dc_0/ds$. Entre le premier point d'inflexion et le point maximum : $\psi''(s_m) < 0$, et par suite l'équation (25) prouve que $s_m(t)$ est une fonction décroissante du temps au moins dans cet intervalle.

Pour nous faire une opinion sur la variation de ce déplacement de la constante de sédimentation avec le degré de polydispersion, nous étudierons l'expression suivante

$$s'_m(0) = \frac{3\omega^2\psi(s_1)}{\psi''(s_1)} \tag{26}$$

qui est valable pour le point maximum de la courbe de fréquence. Si nous comparons une courbe de fréquence à amplitude aiguë avec une autre à large amplitude la première doit avoir une valeur supérieure de $\psi''(s_1)$ par rapport à la seconde. Ceci découle du fait qu'une courbe à amplitude aiguë a un très petit rayon de courbure au point maximum et que ce rayon est inversement proportionnel à $\psi''(s_1)$. De la sorte $s'_m(0)$ a une faible valeur pour la courbe aiguë et une valeur supérieure pour la courbe large ; en d'autres termes, la diminution de s_m avec le temps est d'autant plus forte que le degré de polydispersion est plus élevé.

Nous pouvons dégager une idée plus quantitative sur la grandeur du déplacement, si nous appliquons notre discussion à une fonction spéciale de répartition. Nous utilisons la fonction logarithmique de répartition

$$\frac{dc_0}{ds} = k_s e^{\frac{1}{\gamma_s^2} \mathrm{Log}^2 \frac{s}{s_1}} \tag{27}$$

(cf. LANSING et KRAEMER, 1935, et GRALÉN, *loc. cit.*), dans laquelle k_s représente la hauteur maximum de la courbe et γ_s le coefficient de distribution. Plus la valeur de γ_s est grande, plus la substance est polydispersée. L'équation (23) peut s'écrire dans ce cas

$$\frac{1}{\gamma_s^2}\frac{2}{s_m}\mathrm{Log}\frac{s_1}{s_m} - 3\omega^2 t = 0. \tag{28}$$

Or d'après l'équation (19) nous avons

$$x_m = x_0 e^{\omega^2 s_m t}$$

et en éliminant t dans cette dernière relation et dans l'équation (28) nous trouvons

$$\mathrm{Log}\frac{s_1}{s_m} = \frac{3}{2}\gamma_s^2 \mathrm{Log}\frac{x_m}{x_0}$$

ou

$$\frac{s_1}{s_m} = \left(\frac{x_m}{x_0}\right)^{\frac{3}{2}\gamma_s^2}. \tag{29}$$

Le tableau I donne les valeurs de s_1/s_m pour différentes valeurs de x_m/x_0 et pour $\gamma_s = 0{,}1$, 0,5 et 1,0.

L'examen de ce tableau montre que, pour des substances à haut degré de polydispersion, le déplacement peut atteindre des valeurs très appréciables.

TABLEAU I

x_m/x_0	s_1/s_m		
	$\gamma_s = 0,1$	$\gamma_s = 0,5$	$\gamma_s = 1,0$
1	1	1	1
1,025	1,000	1,009	1,038
1,05	1,001	1,019	1,076
1,075	1,001	1,028	1,115
1,1	1,001	1,036	1,154
1,125	1,002	1,045	1,193
1,15	1,002	1,054	1,233
1,175	1,002	1,062	1,274
1,2	1,003	1,071	1,315

Cette discussion fait ressortir la signification de la constante de sédimentation m suré. SÄVERBORN (*loc. cit.*) conclut que la constante de sédimentation à la concentration zéro correspond à la classe de particules qui sont en plus grand nombre, et JULLANDER (*loc. cit.*) prétend que la constante de sédimentation obtenue est celle qui est la plus probable ; cet énoncé de JULLANDER est conforme à celui de SÄVERBORN. Cependant il résulte de nos travaux que cette interprétation n'est valable qu'au moment où la sédimentation commence. La sédimentation cause un déplacement du point maximum de la courbe dc/dx, et ainsi la constante de sédimentation déterminée après un certain temps correspond à une valeur inférieure à celle qui est la plus probable.

Les résultats de cette discussion montrent que, pour une substance monodispersée, l'eff t de concentration produit une augmentation de la constante de sédimentation avec le temps, alors que, pour une substance polydispersée sans effet de concentration, la même constante décroît avec le temps. Si la substance étudiée a en même temps une sédimentation dépendante de la concentration et une grande polydispersion, il est très probable que les valeurs trouvées seront assez constantes, étant donné que ces deux effets sont de nature contraire. En fait, on trouve que des substances comme la cellulose, les dérivés cellulosiques et les composés synthétiques à haut poids moléculaire offrent une variation très faible de la constante de sédimentation avec le temps. Nous espérons pouvoir donner ultérieurement la preuve théorique de ce comportement

Cette étude fait partie d'un programme général de recherche sur les polyamides synthétiques, entrepris à la demande de AB Werner och Carlström, Gothenburg, Suède.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur THE SVEDBERG pour l'intérêt tout amical qu'il a témoigné à l'occasion de ce travail et pour les nombreuses facilités mises à ma disposition.

Je voudrais remercier aussi Dr STIG CLAESSON et Dr KAI PEDERSEN de l'aide précieuse que j'ai tirée de leurs discussions et de leurs critiques.

BIBLIOGRAPHIE

GRALÉN (N.). — *Kolloid-Z.*, **95**, 188 (1941).
GRALÉN (N.). — *Sedimentation and Diffusion Measurements on Cellulose and Cellulose Derivatives*, Upsala 1944.
JULLANDER (I.). — *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, **21 A**, n° 8, 1945.
LAMM (O.). — *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis IV*, **10**, n° 6 (1937).
LANSING (W. D.) et KRAEMER (E. O.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1369 (1935).
LAUFFER (M. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1195 (1944).
MALMGREN (H.) et LAMM (O.). — *Z. anorg. Chemie*, **252**, 255 (1944).
MOSIMANN (H.) et SIGNER (R.). — *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1123 (1944).
PEDERSEN (K.). — *Ultracentrifugal Studies on Serum and Serum Fractions*, Upsala 1945.
RINDE (H.). — *The Distribution of the Sizes of Particles in Gold Sols*, Upsala, 1928.
SIGNER (R.) et GROSS (H.). — *Helv. Chim. Acta*, **17**, 59 (1934).
SVEDBERG (I.) et KINELL (P.-O.). — in *Harald Nordenson* 60 ar, Stockholm, 1946, p. 321.
SVEDBERG (T.). — *Kolloid-Z. Erg.*, Bd zu **36**, 53 (1925).
SVEDBERG (T.) et RINDE (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 943 (1924).
SÄVERBORN (S.). — *A Contribution to the Knowledge of the Acid Polyuronides*, Upsala, 1945.

BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT DANS LES MILIEUX POLYDISPERSÉS

Par R. SIGNER et V. et H. LIECHTI, Université de Berne

RÉSUMÉ

La polydispersité des molécules en chaîne se montre entre autres dans le fractionnement, dans l'équilibre de sédimentation, et dans la vitesse de sédimentation. Nous passons en revue quelles sont les difficultés qui se présentent, quand on veut déterminer quantitativement la polydispersité par ces méthodes.

Sur la biréfringence des solutions polydispersées, il existe déjà des travaux théoriques et expérimentaux. Ils montrent que des effets caractéristiques se manifestent lorsque l'on se trouve en présence de deux types de particules bien différents. Dans ce travail, nous décrivons des mesures faites sur des solutions de nitrocelluloses. Tout d'abord, on a préparé, par fractionnement soigné, des nitrocelluloses de poids moléculaire moyen : environ 70'000, 160'000 et 250'000. Ces fractions furent mélangées dans différents rapports quantitatifs, et les mélanges furent l'objet d'expériences sur la biréfringence. Les courbes de l'angle d'orientation trahissent la polydispersité.

Les substances de poids moléculaires élevés, composées de macromolécules linéaires, sont pour la plupart fortement polydispersées. Ceci est vrai pour toutes les substances synthétiques qui s'obtiennent par des réactions de polymérisation ou de condensation (polystyrol, dérivés polyvinyliques, polyester, etc.). Les substances macromoléculaires naturelles, telles que la cellulose, le caoutchouc, l'acide thymonucléique, etc., après isolement et purification sont également polydispersées. On n'a pas encore résolu la question de savoir, si ces produits possèdent à l'état naturel des molécules de même grandeur et si c'est seulement par suite de la préparation que ces produits deviennent polydispersés.

Les méthodes de détermination de la grandeur moléculaire moyenne et de la forme moyenne des particules se sont fortement développées dans les dix dernières années. En revanche, les efforts faits dans la recherche de la polydispersité se trouvent encore à un stade de début.

Quelques méthodes, telles que le fractionnement répété, demandent beaucoup de temps, d'autres ne donnent que des résultats qualitatifs sur la polydispersité, comme par exemple l'équilibre de sédimentation et la vitesse de sédimentation avec l'ultracentrifugeuse, la diffusion, etc. Tous les efforts accomplis jusqu'à présent ont montré que l'analyse de la polydispersité dans le cas de macromolécules linéaires est beaucoup plus difficile que lorsqu'on a affaire à des colloïdes à particules sphériques. Ceci est dû sans aucun doute à la forme des particules. En solution diluée les molécules ne sont certainement pas ramassées en pelotes sphériques compactes, mais forment des agglomérats très lâches ou même des configurations allant de formes relativement courbées jusqu'à d'autres assez étirées. Les molécules sont également entremêlées pour de grandes dilutions. Cet enchevêtrement est une difficulté capitale dans tous les genres d'analyse de polydispersité. Il est facile de voir que dans une rangée de polymères homologues l'enchevêtrement devient toujours plus important lorsque croît le poids moléculaire. Ceci est en accord avec le fait que l'analyse de la polydispersité se heurte à des difficultés toujours plus grandes avec des poids moléculaires moyens croissants.

Dans ce qui suit, nous donnerons des mesures de biréfringence relatives à des nitrocelluloses polydispersées. Elles montrent que la polydispersité des molécules se manifeste de façon caractéristique dans l'effet Maxwell annexe. Auparavant nous parlerons encore brièvement de quelques procédés, aujourd'hui courants, d'obtention de la polydispersité.

Le fractionnement. — STAUDINGER [1] démontrait déjà, tout au début de ses recherches fondamentales sur les polymères, que l'on peut, en dissolvant et en précipitant petit à petit, obtenir des fractions qui se différencient systématiquement par leur poids moléculaire. La technique du fractionnement fut couramment employée par ses élèves [2], notamment pour obtenir un aperçu de la polydispersité du produit de départ. Aujourd'hui ce genre d'analyse de la polydispersité est très répandu [3].

Dans le cas de composés de poids moléculaires très élevés, par exemple les nitrocelluloses obtenues à partir de coton brut [4] (linter), non purifié, le fractionnement ne donne aucun résultat quant à la polydispersité. Toutes les fractions ont le même poids moléculaire. Il est probable que de telles substances

sont aussi polydispersées. Mais par suite de la grande configuration spatiale des molécules en chaîne, les molécules de degrés de polymérisation différents précipitent ensemble.

La vitesse de sédimentation dans l'ultracentrifugation. — Il est bien connu que l'obtention des diagrammes de vitesse de sédimentation est un moyen excellent pour analyser les solutions d'albumine pauzidispersées au point de vue de la quantité et du genre des différentes protéines composant le mélange [5]. L'auteur de ce travail avait déjà la possibilité en 1933 d'étudier avec l'ultracentrifugeuse, au laboratoire du Professeur SVEDBERG, des macromolécules linéaires de synthèse, dissoutes dans des solvants organiques [6, 7, 8]. A cette époque, des recherches furent faites sur des polystyrols de poids moléculaires compris entre 15.000 et 600 000 (déterminés au viscosimètre) et dissous dans du chloroforme et d'autres hydrocarbures halogénés.

En ce qui concerne la vitesse de sédimentation, il se présente deux propriétés frappantes, premièrement la forte dépendance de la concentration des solutions très étendues, deuxièmement l'indépendance de la vitesse de sédimentation des poids moléculaires dans les concentrations plus élevées. Des mêmes propriétés de la sédimentation ont été observées plus tard par MOSIMANN [9] pour des nitrocelluloses de poids moléculaires différents. Ce comportement de la sédimentation est bien caractéristique pour toutes les sortes de substances formées de macromolécules linéaires [9].

La figure 1 est tirée du travail de MOSIMANN.

On voit clairement que les nitrocelluloses à poids moléculaires élevés ne donnent des diagrammes de sédimentation indiquant la polydiversité que dans le cas de solutions très diluées (en dessous de 2,5 g par litre). En concentration plus élevée, les grosses et les petites molécules sédimentent avec la même rapidité. Cette propriété fut établie expérimentalement par SIGNER et GROSS avec des mélanges de polystyrols de poids moléculaires moyens 270'000 et 1'100'000 [8]. Pour des solutions très étendues, il est possible de mesurer le diagramme de sédimentation pour en tirer la polydispersité, mais ceci est rendu plus difficile par la diffusion des molécules et par le fait que la vitesse de sédimentation est fonction de la concentration. Une analyse relativement quantitative de la polydispersité fut faite sur un polystyrol de poids moléculaire petit [8]. La dépendance de la concentration est ici faible. En utilisant un solvant de très forte densité (bromure d'éthylène, $d = 2{,}17$), la sédimentation a lieu si vite que l'on n'a pas besoin de tenir compte de la diffusion. Le résultat de cette

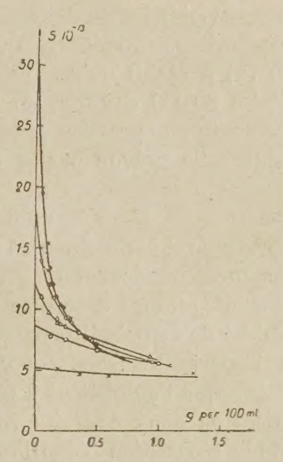


Fig. 1. — *Vitesses de sédimentation de nitrocelluloses de poids moléculaires différents en fonction de la concentration.*
Solvant : acétone.
● Poids moléculaire : 613 000
○ 299 000
△ 80 000
□ 30 000
× 6 200

analyse de la polydispersité est résumé dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Composition d'un polystyrol fractionné de poids moléculaire moyen 80'000.

100 g contiennent		100 g contiennent	
g	de poids mol.	g	de poids mol.
0,2	25–35'000	10,4	95–105'000
1,7	35–45'000	6,0	105–115'000
3,6	45–55'000	3,3	115–125'000
8,4	55–65'000	1,7	125–135'000
20,0	65–75'000	0,5	135–145'000
23,8	75–85'000	0,2	145–155'000
20,2	85–95'000		

Plus récemment, N. GRALÉN [10] a calculé la polydispersité de différents dérivés de cellulose en utilisant les courbes de sédimentation.

L'équilibre de sédimentation. — Lors de la détermination de l'équilibre de sédimentation de macromolécules linéaires, on doit faire bien attention à ce que les concentrations restent très faibles, sinon les pressions de gonflement apparaissent et rendent impossible la détermination du poids moléculaire et de la

polydispersité. R. SIGNER et H. GROSS ([7]) ont déjà trouvé une forte pression de gonflement dans le cas d'un polystyrol de poids moléculaire moyen 270'000, pour des concentrations supérieures à 0,5 g par litre. H. MOSIMANN ([11]) a établi qu'une nitrocellulose de poids moléculaire 80'000 environ, en concentration de 3 g/litre, présente une pression osmotique 1,5 fois plus grande que celle prévue par la loi de VANT'-HOFF ([12]).

Travailler en solution étendue diminue naturellement l'utilité pratique et la précision du procédé. Dans le cas des substances hémicolloïdes, on peut obtenir des répartitions d'équilibre susceptibles de fournir une base de calcul de la polydispersité. Plus celle-ci est forte plus importantes sont les variations des poids moléculaires que l'on obtient à partir des concentrations prises en deux endroits voisins dans la cellule. Mais de la répartition d'équilibre on ne peut décider si l'on se trouve devant un système pauzidispersé ou polydispersé. Si on fait des suppositions sur la courbe de distribution des poids moléculaires ([13]), on peut calculer à partir de l'équilibre de sédimentation un coefficient β qui caractérise l'ampleur de la courbe de distribution.

Biréfringence. — Ch. SADRON ([14]) a développé une théorie de la biréfringence de solutions polydispersées. Elle prévoit que la présence simultanée de particules de masse différente ou de caractère optique différent, fait apparaître des phénomènes caractéristiques concernant l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence. Il existe également des travaux expérimentaux sur les systèmes polydispersés ([15]). Ils confirment les développements théoriques. Ces solutions étudiées jusqu'à présent se distinguent par le caractère très différent des deux composants. De la méthylcellulose et de l'acide thymonucléique ne différencient pas seulement par le poids moléculaire mais aussi par le signe de la biréfringence.

Dans ces recherches, nous nous posions la question suivante : Comment se présente la biréfringence de mélanges de substances de même genre et de poids moléculaire moyen semblable ? Nous avions à notre disposition des fractions de nitrocellulose préparées jadis dans ce laboratoire et possédant des poids moléculaires très différents ([16]). Des mesures de biréfringence furent faites sur ces préparations au laboratoire du Professeur SADRON à Strasbourg ([17]). Plus tard ces préparations furent à la base des expériences de H. MOSIMANN ([18]) avec l'ultracentrifugeuse. Cinq années séparent la préparation des produits par FIVIAN des expériences sur la biréfringence des mélanges ([19]). Pendant cette période tous les produits ont diminué de poids moléculaire ; parfois l'indice caractéristique de viscosité (Viskositätszahl) ([20]) baissait environ de 10 %, parfois de près de 50 %. Le tableau 2 donne des renseignements sur les produits qui ont été étudiés ici.

TABLEAU 2

Les nitrocelluloses qui ont servi de base aux expériences de biréfringence

Désignation des préparations dans la Diss. Fivian	Indice de viscosité		Diminution de l'indice de visc. en %	Poids mol. (*) après cette diminution
	lors de la préparation (1938)	lors des expériences sur la biréfringence (1943)		
I/2c_3	118	101	14	72'000
III/4	253	231	9	165'000
III/3	368	240	35	171'000
II	670	357	47	255'000

Après leur préparation, les trois premiers produits du tableau avaient sans doute un degré semblable de polydispersité, car ils furent tous isolés suivant un procédé analogue de fractionnement ([21]). Par suite de son poids moléculaire élevé, la préparation II ne pouvait pas être divisée par précipitation fractionnée en portions de grandeur moléculaire moyenne différente. La polydispersité sera devenue d'autant plus importante que l'indice de viscosité sera tombé plus bas au cours des cinq années. Nous admettrons donc que les préparations 1/2c_3 et III/4 du tableau 2 sont encore relativement uniformes, alors que les préparations III/3 et II sont fortement polydispersées.

Avec les quatre préparations on fit des mélanges dont les solutions furent étudiées au point de vue biréfringence. Comme solvant on utilisa l'acétate de butyle. La concentration totale s'élevait dans tous les cas à 5 g/litre.

Le tableau 3 nous donne des indications sur les mélanges obtenus avec les préparations de poids moléculaires *72'000* et *255'000*.

La figure 2 montre la variation de l'angle d'orientation avec le gradient de vitesse.

(*) Les poids moléculaires sont calculés à partir de la viscosité d'après la formule de STAUDINGER :

$$\eta_{sp} = K_m \cdot M \quad (K_m = 1,4 \cdot 10^{-3}).$$

Tableau 3

Mélanges des préparations de poids moléculaires 72'000 et 255'000

Solutions	Composition des solutions (g de nitrocellulose par litre d'acétate de butyle)		Viscosité spécifique
	P. M. 72'000	P. M. 255'000	
A	5	0	4,3
B	4	1	9,6
C	2,5	2,5	27,0
D	1	4	76,2
E	0	5	147,0

Fig. 2. — *Angle d'orientation de mélanges de nitrocelluloses de poids moléculaires 72'000 et 255'000.*
En ce qui concerne la composition des solutions A-E et leurs viscosités, voir tableau 3.

Les trois solutions B, C et D, qui contiennent deux composants, donnent une courbe d'angle d'orientation présentant un minimum. Du point de vue qualitatif, les deux composants produisent des effets en accord avec la théorie de Sadron.

Il est ensuite intéressant de remarquer que l'addition d'une faible quantité d'un second composant peut déjà être décelée d'après la courbe de l'angle d'orientation. Un diagramme de sédimentation relatif à ces mélanges n'indiquerait pas la polydispersité : on peut s'en rendre compte en se reportant à la figure 1.

La biréfringence des solutions A-E est reproduite sur la figure 3. Toutes les solutions sont optiquement négatives. Les trois solutions B, C et D contenant deux composants, donnent des courbes situées très bas.

On prépara avec les nitrocelluloses de poids moléculaires 72'000 et 255'000 un mélange ayant la même viscosité qu'une autre solution de même concentration préparée avec la nitrocellulose de poids moléculaire 171'000. Le tableau 4 nous donne des indications sur ces solutions.

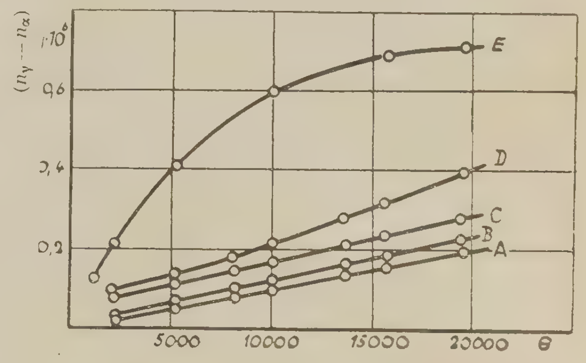


Fig. 3. — *Biréfringence de mélanges de nitrocelluloses de poids moléculaires 72'000 et 255'000.*
Pour la composition des solutions, voir tableau 3.

Tableau 4

Composition et viscosité de deux solutions de même viscosité

Solutions	Composition des solutions (g de nitrocellulose par litre d'acétate de butyle)	Viscosité spécifique
F	5 g P. M. 172'000	23,7
G	3 g P. M. 72'000 2 g P. M. 255'000	23,7

La figure 4 nous montre l'angle d'orientation des solutions F et G.

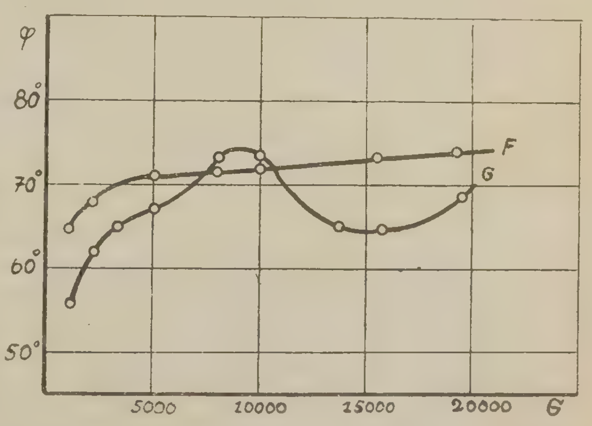


Fig. 4. — *Angle d'orientation de deux solutions de même viscosité.* Pour la composition des solutions, voir tableau 4.

Les courbes de l'angle d'orientation sont nettement différentes. Dans le cas du mélange binaire, l'angle d'orientation commence à croître avec le gradient, puis décroît et finalement croît à nouveau. Les deux composants révèlent ainsi leur présence l'un à côté de l'autre.

La figure 5 donne des indications sur la biréfringence des solutions F et G. Le mélange présente, ici aussi, une biréfringence beaucoup plus faible que la solution « uniforme ».

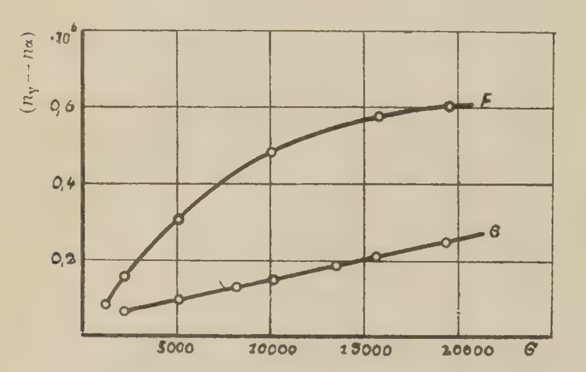


Fig. 5. — *Biréfringence de deux solutions de même viscosité.* Pour la composition des solutions, voir tableau 4.

Dans les mélanges décrits précédemment, les composants se différencient assez fortement par leurs poids moléculaires. On examina ensuite s'il était encore possible de repérer la polydispersité, quand les poids moléculaires moyens sont plus rapprochés. Dans ce but, on prépara un mélange de substances de poids moléculaires moyens 165'000 et 255'000 et on compara l'effet optique avec ceux que donnent les composants pris séparément.

Le tableau 5 donne des indications sur les solutions.

Tableau 5

Composition et viscosité de solutions contenant les nitrocelluloses de poids moléculaires 165'000 et 255'000.

Solutions	Composition des solutions (g de nitrocellulose par litre d'acétate de butyle)		Viscosité spécifique
	P. M. 165'000	P. M. 255'000	
J	5,0	0	22,5
H	2,5	2,5	51,5
E	0	5,0	147,0

La figure 6 donne l'angle d'orientation des trois solutions.

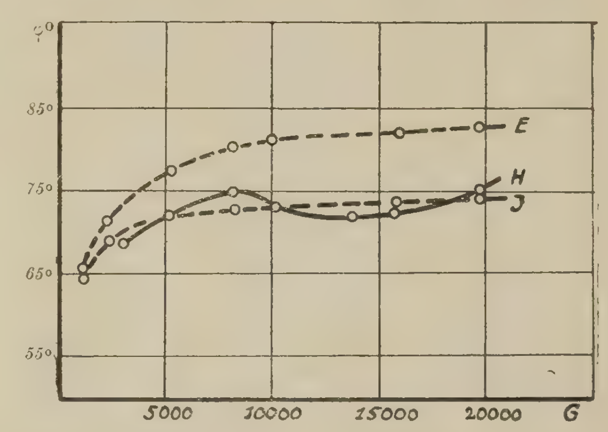


Fig. 6. — *Angle d'orientation de nitrocelluloses de poids moléculaires 165'000 et 255'000, prises séparément et mélangées.* Pour la composition des solutions voir tableau 5.

Elle montre qu'ici aussi, on se trouve en présence de la courbe type d'un mélange à deux composants, bien que les poids moléculaires de ceux-ci ne s'écartent plus que d'environ 50 %.

La biréfringence des trois solutions est reproduite sur la figure 7.

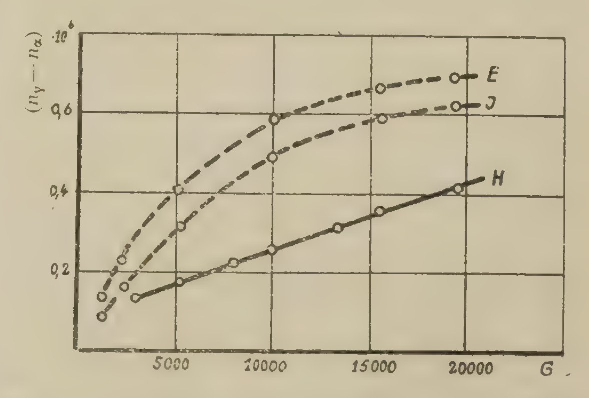


Fig. 7. — *Biréfringence de nitrocelluloses de poids moléculaires 165'000 et 255'000, prises séparément et mélangées.* Pour la composition des solutions, voir tableau 5.

Le mélange présente une biréfringence plus faible que les composants pris séparément. Ceci est probablement dû au fait que la polydispersité des deux composants est différente. (Voir remarque sur la préparation et la conservation des produits.)

Enfin des expériences furent encore faites sur un mélange à trois composants (sol. K du tabl. 6),

TABLEAU 6

Composition d'une solution contenant trois nitrocelluloses de poids moléculaire différent

Solution	Composition de la solution (g de nitrocellulose par litre d'acétate de butyle)			Viscosité spécifique
	P.M. 72'000	P.M. 165'000	P.M. 255'000	
K	1,666	1,666	1,666	20,3

La courbe d'orientation (fig. 8) révèle les trois composants. Cependant les maxima et minima ne sont plus marqués très fort. Mais ils dépassent la limite des erreurs de mesure.

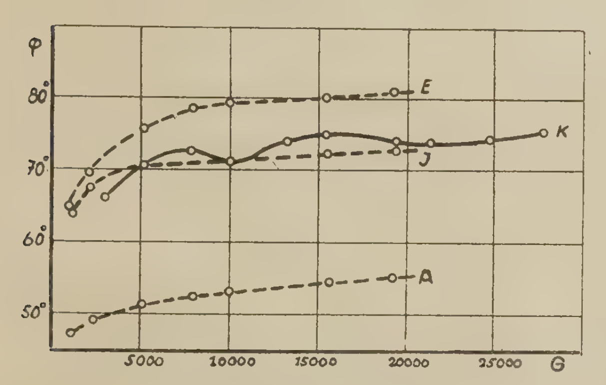


Fig. 8. — *Angle d'orientation d'un mélange contenant trois composants et de ces derniers pris séparément.*
Pour la composition des solutions, voir tableaux 3, 5 et 6.

Toutes les observations que nous avons signalées montrent que la biréfringence, et surtout l'angle d'orientation, indiquent qualitativement la polydispersité de nitrocelluloses. Les mesures furent faites avec des appareils relativement simples et à sensibilité limitée (cuvette en acier spécial, placée sur la plateforme tournante d'un microscope polarisant). Avec un appareil sensible il serait possible d'étudier des solutions plus étendues. Et dans ce cas, on pourrait utiliser les développements théoriques obtenus jusqu'à présent et il serait possible d'obtenir bien exactement la polydispersité. Une telle analyse dynamo-optique de la polydiversité a sur le fractionnement l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

Le présent travail pourrait nous encourager à continuer les essais en vue d'utiliser l'effet MAXWELL dans l'analyse de la polydispersité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple H. STAUDINGER. — Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuleschen Strukturlehre. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, **59**, 3019 (1926).

(2) G. V. SCHULZ. — Ueber die Verteilung der Molekulargewichte in hochpolymeren Gemischen und die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes. *Z. physikal. Chem. B*, **32**, 27 (1936).
R. SIGNER et J. LIECHTI. — Fraktionierung einer wasserlöslichen Methylcellulose. *Helv.*, **21**, 530 (1938).

(3) Parmi le grand nombre de publications où sont utilisées ces déterminations de polydispersité, nous nous contenterons de citer deux ouvrages récents :
J. VALYI, A. G. JANSSEN and H. MARK. — Molecular-Size Distribution of Cross-Linked Polystyrene. *J. of Physical Chem.*, **49**, 461 (1945).
R. L. MITCHELL. — Chain Lenght Measurements on Nitrated Cellulosic Constituents of Wood. *Ind. and Eng. Chem.*, **38**, 843 (1946).

(4) Voir W. FIVIAN. — Ueber die Herstellung polymerhomologer Cellulosenitrate. *Diss. Bern*, 1939.

(5) The SVEDBERG und K. O. PEDERSEN. — *The Ultracentrifuge*, Oxford, *At the Clarendon Press*, 1940.

(6) R. SIGNER et H. GROSS. — *Helv.*, **17**, 59 (1934).

(7) R. SIGNER et H. GROSS. — *Helv.*, **17**, 335 (1934).

(8) R. SIGNER et H. GROSS. — *Helv.*, **17**, 726 (1934).

(9) *Helv.*, **26**, 64 (1942). Voir également Nils GRALÉN, Sedimentation and Diffusion Measurements on Cellulose and Cellulose Derivatives. *Inaugural Diss.*, Uppsala 1944.

(10) Sedimentation and Diffusion Measurements on Cellulose Derivatives. *Inaugural Dises.*, Uppsala, 1944.

(11) *Helv.*, **26**, 369 (1942).

(12) Voir également des observations du même genre sur la cellulose dans une solution de cuivre ammoniacal par N. GRALÉN. — *Diss.*, Uppsala, 1944.

(13) W. D. LANSING et E. O. KRAEMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1369 (1935).

(14) Ch. SADRON. — Biréfringence dynamique des colloïdes (effet Maxwell). Influence de la dispersité. *J. Phys. et le Radium*, **9**, 381 (1938).

(15) Ch. SADRON et H. MOSIMANN. — *J. Phys. et le Radium*, **9**, 384 (1938). — Les expériences relatées dans ce travail portent sur les mélanges suivants :
a) acétylcellulose en solution ;
b) une méthylcellulose et un acide thymonucléique ;
c) sérum de globulin et lipoïdes.
Voir également W. FEITKNECHT, R. SIGNER et A. BERGER. — Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Ueber kolloides Nickelhydroxyd. *Koll.-Z.* **101**, 11 (1942).

(16) La préparation est décrite dans la dissertation de W. FIVIAN. — Ueber die Herstellung polymer-homologer Cellulose nitrate. *Bern*, 1939.

(17) A. WISSLER. — Bestimmung der Form gelöster Makromoleküle mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung. *Diss. Bern*, 1940.

(18) *Helv.*, **26**, 61, 369 (1942).

(19) H. LIECHTI. — Polydispersitätsbestimmungen an hochmolekularen Stoffen. *Diss. Bern*, 1946.

(20) Sous le terme indice de viscosité (Viskositätszahl) nous entendons la limite

$$\lim \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right] c \rightarrow o$$

c représente la concentration en molécules fondamentales par litre. La molécule fondamentale a dans le cas

présent, où la teneur en azote est de 12,2 %, la valeur de 268 g.

(21) Mosimann a obtenu le coefficient de variation β pour quelques préparations de la dissertation de W. Fivian. Les différentes valeurs de β se situent en général entre 0,7 et 1,4. Voir *Helv.*, **26**, 392 (1942).

DISCUSSION

Remarques de R. Signer dans la discussion de la conférence *Biréfringence d'écoulement dans les milieux polydispersés.*

1) *Une explication hydrodynamique simple pour la décroissance de la vitesse de sédimentation avec la concentration.* — Une sphère, tombant dans un milieu visqueux suivant la loi de Stokes, entraîne avec la même vitesse une mince couche de liquide située à sa surface. Même à une certaine distance de la sphère, le liquide se meut encore vers le bas. Ce n'est que loin d'elle que le liquide reste sans être influencé. La loi de Stokes n'est valable que lorsque les parois du récipient sont très éloignées de la sphère. Lorsque beaucoup de sphères tombent simultanément, elles doivent être très écartées l'une de l'autre. Si nous remplaçons la sphère par une particule de même volume, en forme de chaîne assez allongée, nous pouvons admettre que lors de la sédimentation le mouvement hydrodynamique d'entraînement du milieu dans lequel est réalisée la suspension, est encore beaucoup plus conséquent. La surface de la particule est certes beaucoup plus grande et sur toute la surface le liquide est entraîné.

Nous considérons maintenant de très nombreuses molécules en chaîne comme elles se présentent dans le cas de la sédimentation dans l'ultracentrifugeuse, où elles se meuvent simultanément vers le fond de la cellule. Chacune entraîne du solvant à sa surface. Mais également à une petite distance de la surface de la molécule, le solvant se meut dans la même direction. Comme le ménisque de la solution reste au même endroit, il doit exister entre les molécules un courant de solvant en sens inverse. Celui-ci coule de bas en haut à travers le système de pores constitué par les interstices entre les molécules, comme à travers un système de capillaires. Nous pouvons faire maintenant une certaine analogie avec la loi de Hagen-Poiseuille. Celle-ci nous dit que la résistance hydrodynamique augmente proportionnellement à la quatrième puissance du rayon du capillaire. Dans l'ultracentrifugeuse, le diamètre moyen de « l'espace capillaire » entre les différentes molécules, diminue rapidement avec la concentration ; ainsi la résistance du solvant dans ces « capillaires » augmente. La vitesse de sédimentation baisse fortement lorsque croît la concentration des molécules dissoutes.

Cette image de « l'espace capillaire » entre les molécules donne aussi une indication sur la question de savoir si les molécules en pelote sont pénétrées par le solvant. Si pour de faibles concentrations les « espaces capillaires » entre les molécules sont grands en comparaison avec les espaces entre les sinuosités d'une même molécule, le drainage à travers la pelote ne se présentera pas.

2) *La déformation des molécules en pelote en régime laminaire.* — Dans l'explication de la biréfringence d'écoulement, beaucoup d'auteurs admettent qu'en solution au repos la forme la plus fréquente de la pelote est une sphère Lors du mouvement apparaît une déformation croissante de la pelote M. le Professeur Sadron a déjà montré à ce sujet que l'augmentation de la biréfringence avec le gradient de vitesse ne confirme pas cette hypothèse. Il y a encore d'autres arguments contre cette conception.

a) On remplit la cuvette cylindrique, comme on l'utilise pour la mesure de la biréfringence d'écoulement, avec un liquide visqueux, par exemple de la glycérine, et on prend soin que de petites bulles d'air y restent en suspension. La forme de ces bulles d'air peut être facilement observée lors de la rotation du cylindre intérieur. Jusqu'à présent aucune déformation n'a jamais pu être mise en évidence. De même lorsqu'on réalise une suspension dans la glycérine de gouttelettes d'un liquide de faible viscosité (toluol, etc.), il n'apparaît en régime laminaire aucune déformation de ces gouttelettes ; même lorsque les conditions physiques pour la déformation sont favorables (valeur élevée de la viscosité du milieu dans lequel est réalisée la suspension, faible valeur de la viscosité du liquide en suspension, valeur petite de la tension superficielle entre les deux liquides), on ne peut observer de changement de forme.

b) La déformation de pelotes sphériques en configurations elliptiques, avec le grand axe situé dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre, est aussi improbable du point de vue théorique. Si la pelote sphérique *a* de la figure 1 se déforme

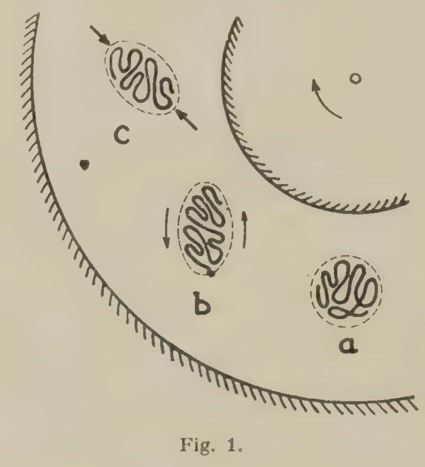


Fig. 1.

pour devenir la pelote elliptique *b*, on doit considérer également un mouvement de rotation de cette pelote. Celle-ci vient dans la position *c* et est soumise alors de la part du courant à une pression suivant le grand axe. Elle subira donc une déformation tendant à la ramener à la configuration sphérique primitive. Un raisonnement théorique exact, prenant en considération la rotation de la particule n'a pas encore été fait jusqu'à présent, pour autant que nous sachions. Mais il est probable que la théorie aboutisse au maintien de la section circulaire de la pelote. Peut-être la section des particules par le plan de la figure sera rétrécie par l'effet du courant, de sorte qu'il en résultera des ellipsoïdes de révolution allongés, avec le grand axe perpendiculaire au plan de la figure. De telles particules ne peuvent pas non plus montrer de biréfringence. On voit d'après ces remarques que la biréfringence dynamique ne peut pas être expliquée facilement si on suppose dans la solution au repos des particules en forme de pelote.

Par contre les phénomènes observés s'expliquent aisément si on suppose comme forme la plus probable des particules une forme allongée. Cette conception est cependant en contradiction avec les calcul statistiques que l'on a fait jusqu'à présent pour rechercher la forme la plus fréquente des particules. La question de savoir si les théories statistiques tiennent compte des points essentiels, sera abordée dans le paragraphe suivant 3).

3) *La forme la plus probable d'une molécule en chaîne dans une solution très diluée.* — Dans le paragraphe précédent 2), on a mentionné que la biréfringence ne pouvait pas être expliquée facilement si on assigne aux molécules en chaîne dans une solution au repos la forme d'une pelote sphérique peu serrée. La forme en pelote est certes aujourd'hui non seulement admise, mais même calculée comme la forme la plus probable par la plupart des auteurs compétents. Cependant dans ce qui suit, nous soulèverons la question de savoir si, dans les calculs sta-

tistiques, on a bien pris en considération tous les facteurs qui conditionnent la forme d'une molécule réelle dans un solvant réel. Il y a dix ans déjà, lors de la discussion de mesures de la biréfringence d'écoulement, on avait émis l'opinion que la tendance de diffusion des chaînons d'une telle molécule était prise trop peu en considération dans les calculs statistiques (*). Représentons-nous une molécule de polystyrol en forme de pelote isolée dans une grande quantité d'un bon solvant. Les différents membres de la chaîne ont tendance à diffuser dans le solvant et les molécules du solvant tendent à pénétrer dans la pelote. La pelote devient de plus en plus lâche et la forme la plus stable est la chaîne étirée. Celle-ci est cependant continuellement dérangée par l'agitation thermique dans la molécule elle-même et dans le solvant. Mais chaque dérangement donne à la tendance de diffusion la possibilité d'étirer à nouveau la molécule. Il serait intéressant que les statisticiens essayent de prendre cette tendance de diffusion des parties d'une molécule en chaîne avec plus de considération que cela n'a été fait jusqu'à présent. Une première image pourrait être obtenue avec un modèle simple (fig. 2). Toute la masse de la

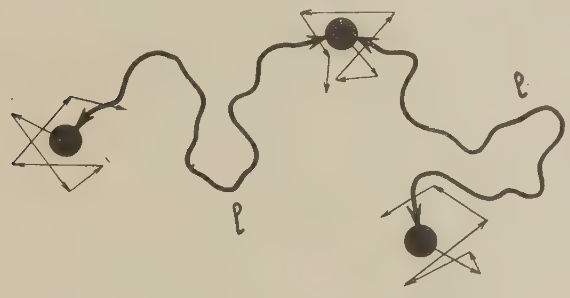


Fig. 2.

molécule en chaîne est rassemblée en trois parties semblables. Les trois particules sont reliées par deux fils très mobiles mais non extensibles. La distance maxima de deux masses reliées est limitée par la longueur l des fils. Chaque particule peut diffuser librement avec la seule restriction qu'elle ne peut s'éloigner *de la particule* voisine de plus de la distance l.

Quelle est maintenant la position relative la plus fréquente pour ces trois particules ? L'auteur s'attend à ce que ce soit la position des trois masses située sur une même droite. En portant de ce modèle primitif composé de trois masses, on peut se rapprocher de plus en plus de la molécule rée le en chaîne en remplaçant les trois masses par quatre masses, cinq... etc. Peut-être obtient-on dans des calculs de ce genre une répartition de la fréquence suivant la courbe A de la figure 3. La courbe B représente les vues actuelles sur la répartition de la fréquence.

Intervention de M. Magat. — Vous avez dit que la biréfringence permet de se faire une image de la polydispersion. Mais il y a une différence entre un mélange et une solution polydispersée, le mélange présentant deux maxima étroits dans la courbe de distribution des poids moléculaires, et la solution polydispersée n'ayant qu'un seul maximum mais une distribution très étalée et continue. Savez-vous comment la largeur de la distribution influe sur les courbes de biréfringence ?

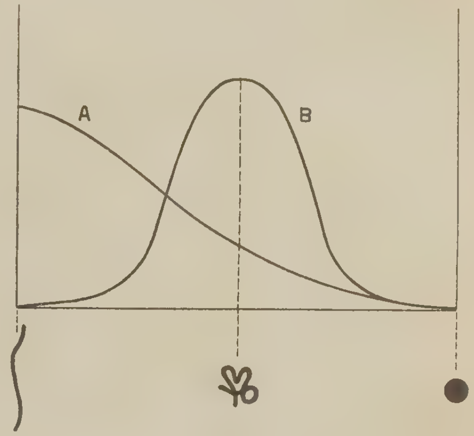


Fig. 3.

Réponse du Professeur Signer. — Dans le cas d'un *mélange* contenant deux composants, la courbe de l'angle d'orientation montre un maximum et un minimum (fig. 2, 4 et 6 de l'article de R. Signer). Dans le cas d'une *substance polydispersée*, le maximum et le minimum de la courbe sont remplacés par une partie horizontale. Une contribution théorique à ce sujet a été faite par Sadron et Mosimann (*). Des déterminations expérimentales relatives à des nitrocelluloses ont été publiées par Sadron et Mosimann (*) et des déterminations expérimentales sur la caséine par Nitschmann (**).

(*) R. Signer. — *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 305 (1936).

(*) *Journal de Phys.* et le *Radium*, **9**, 384 (1938).
(**) *Helv. chim. acta*, **21**, 315 (1938).

LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE DES SOLUTIONS DE POLYMÈRE ET DES GELS

Par Geoffrey GEE (Welwyn Garden City, G. B.)

1. **Introduction.** — La quantité qui sert le plus souvent pour discuter les propriétés thermodynamiques des solutions de polymères est l'énergie libre de dilution que nous désignerons par ΔG_0. Elle est définie comme l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs, G, du système entier, quand une molécule de liquide est transportée d'une manière isotherme d'un réservoir de liquide pur à un grand volume de solution ; c'est-à-dire, si n_0, n_r sont les nombres de molécules de liquide et de polymère respectivement :

$$(1) \qquad \Delta G_0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_0}\right)_{n_r, T, P}$$

Pour une solution « idéale », nous avons :

$$(2) \qquad \Delta G_0 = RT \operatorname{Log} N_0$$

ou N_0 est la fraction molaire du liquide dans la solution. On savait depuis longtemps que les solutions de polymères n'obéissaient pas à l'équation (2), mais c'est seulement dans la dernière décade que l'on réalisa que ceci était une conséquence naturelle de la grande différence de dimensions entre les molécules du liquide et celles du polymère. Lorsque l'on veut déduire l'équation (2) de considérations statistiques, il est nécessaire de supposer que les molécules du solvant et du corps dissous sont d'égale grandeur. Nous passerons rapidement en revue, dans le paragraphe suivant, les essais qui ont été faits pour dériver d'une manière statistique une équation donnant ΔG_0 et applicable aux solutions dans lesquelles les molécules sont de grandeurs différentes.

2. **Calcul statistique de ΔG_0.** — En première approximation, le calcul de ΔG_0 peut se ramener aux deux problèmes indépendants consistant à trouver des expressions pour ΔS_0 et ΔH_0, entropie et chaleur de dilution. Cette approximation est valable si le mélange de polymère et de liquide se fait complètement au hasard.

La déduction statistique de ΔS_0 repose sur l'équation de Boltzmann reliant l'entropie S d'un état à sa probabilité thermodynamique W :

$$(3) \qquad S = k \operatorname{Log} W$$

dans laquelle k est la constante de Boltzmann. Considérons un assemblage de molécules de polymère et de liquide ; si W_1, W_2 et W_3 sont les probabilités thermodynamiques respectives des molécules de polymère seules, des molécules de liquide seules et d'un mélange au hasard, l'augmentation d'entropie ΔS^m déduite de l'équation (3) et consécutive au mélange des constituants est donnée par :

$$(4) \qquad \Delta S^m = k \operatorname{Log} \frac{W_3}{W_1 W_2}$$

Par analogie avec l'équation (1), ΔS_0 est alors défini comme la quantité $(\partial \Delta S^m / \partial n_0)_{n_r, T}$. Pour pouvoir calculer les probabilités, il est indispensable d'avoir un modèle moléculaire bien défini de l'assemblage ; celui qui a été généralement utilisé consiste à diviser l'espace occupé par l'assemblage en une série de positions arrangées régulièrement suivant un réseau, et définies par un nombre de coordination Z fixé (par exemple le nombre de voisins rapprochés d'une position quelconque). Chaque position est supposée pouvoir contenir une seule molécule du liquide et l'espacement des positions est déterminé par la connaissance de la densité du liquide, en négligeant les « manques » ou les « trous » du réseau. On imagine alors que le polymère peut être divisé en sections, ayant chacune le même volume qu'une molécule de liquide et donc capable d'occuper une seule position. On tient compte de la flexibilité du polymère en supposant qu'une molécule de celui-ci peut être placée sur n'importe quelle série de positions, à la seule restriction que les sections adjacentes de la chaîne du polymère doivent occuper des positions voisines. La probabilité thermodynamique de l'assemblage est alors obtenue en dénombrant le nombre de manières dont on peut l'arranger dans le réseau. On obtiendra ainsi

une expression pour ΔS_0 dépendant de la composition du mélange, du nombre x de positions occupées par une seule molécule du polymère, et du nombre de coordination Z. Il est clair, d'après la description du modèle, que x est égal au rapport des volumes moléculaires du polymère et du liquide, et que l'unité naturelle de composition est la fraction en volume v_r du polymère, c'est-à-dire la fraction du volume total occupé par le polymère.

L'énumération des configurations d'un polymère présente des difficultés qui proviennent de la nécessité d'exclure les arrangements impossibles dans lesquels deux sections d'une chaîne occuperaient la même position. En considérant le mécanisme de l'addition d'une molécule de polymère, section par section, à un réseau partiellement rempli, la difficulté qui se présente est d'estimer le nombre probable de positions susceptibles d'être occupées par la $i^{\text{ème}}$ section. On suppose la $(i-1)^{\text{ème}}$ section placée ; parmi ses Z positions voisines, une doit être occupée par la $(i-2)^{\text{ème}}$ section, mais le nombre probable des $(Z-1)$ positions restantes qui sont vacantes doit évidemment dépendre à la fois de i et de la fraction de l'espace total qui a déjà été remplie. FLORY [1] en négligeant l'influence de i obtient le résultat final sous une forme remarquablement simple :

$$(5)\qquad \Delta S_0 = -R\left[\mathrm{Log}\,(1-v_r) + v_r\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]$$

On voit que ΔS_0 est indépendant de Z et que l'influence de x n'est importante que si v_r est suffisamment petit pour être du même ordre de grandeur que $1/x$. HUGGINS [2], introduisant une correction partielle pour l'influence de i, obtient finalement :

$$(6)\qquad \Delta S_0 = -R\left[\mathrm{Log}\,(1-v_r) - \frac{1}{2}Z'\left(1-\frac{1}{x}\right)\mathrm{Log}\left(1-\frac{2v_r}{Z'}\right)\right]$$

où Z′ est pratiquement identique à Z. MILLER [3] par une méthode de calcul différente que nous ne décrirons pas ici, obtient le résultat très voisin :

$$(7)\qquad \Delta S_0 = -R\left[\mathrm{Log}\,(1-v_r) - \frac{1}{2}Z\,\mathrm{Log}\left[1-\frac{2v_r}{Z}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]\right]$$

On remarquera que le résultat de FLORY est identique aux valeurs asymptotiques limites de (6) et (7) pour Z très grand.

Ces calculs ont été étendus par GUGGENHEIM [4] au cas plus général d'un mélange contenant un nombre quelconque de constituants, chacun d'eux pouvant avoir un volume moléculaire différent et nécessitant donc un nombre différent de nœuds du réseau. La forme la plus générale de cette solution donne pour l'entropie de dilution ΔS_j du mélange par le constituant j

$$(8)\qquad -\frac{\Delta S_j}{R} = \mathrm{Log}\,v_j - \frac{1}{2}Zq_j\,\mathrm{Log}\left[\frac{r_j}{q_j}\,\frac{\Sigma_i q_i n_i}{\Sigma_i r_i n_i}\right]$$

où r_j est le nombre de positions occupées par une seule molécule du constituant j et q_j est défini par

$$(9)\qquad q_j = \left(1-\frac{2}{Z}\right)r_j + \frac{2}{Z}$$

Dans le cas particulier d'un mélange binaire dans lequel les plus petites molécules occupent r_0 positions et le polymère xr_0, l'équation (8) se réduit à :

$$(10)\qquad -\frac{\Delta S_0}{R} = \mathrm{Log}\,v_0 - \frac{1}{2}[r_0(Z-2)+2]\,\mathrm{Log}\left[1-\frac{2v_r}{r_0(Z-2)+2}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right]$$

dans laquelle $v_0 = 1 - v_r$.

Il est clair que l'équation de MILLER (7) n'est qu'un cas particulier de (10) pour $r_0 = 1$. L'équation (10) ne diffère en fait de (7) que par le remplacement de Z par $2 + r_0(Z-2)$. Il en résulte que l'effet de l'accroissement de r_0 est numériquement égal à celui de l'accroissement du nombre de coordination apparent du réseau. Si en particulier r_0 est grand, l'équation (10) sera, pour une valeur quelconque de Z, pratiquement identique à la limite asymptotique représentée par l'équation simple (5).

La chaleur de dilution a son origine dans les échanges de voisins qui se produisent entre le polymère et le liquide au cours du mélange. Le transfert d'une molécule de liquide du liquide au polymère peut être imaginé comme s'effectuant en trois étapes comprenant : 1) l'évaporation d'une molécule de liquide, 2) la séparation des chaînes de polymère afin de produire un trou dans lequel 3) la molécule de liquide est condensée. Les deux premières étapes requièrent une absorption d'énergie pour vaincre les forces de cohésion du liquide et du polymère ; une certaine énergie est libérée dans la troisième et la chaleur de dilution est la somme algébrique de ces trois quantités. Une théorie complète devrait prévoir la forme de la relation entre ΔH_0 et la composition, et relier sa grandeur à celle des forces intermoléculaires. Le problème est tout à fait analogue à celui du calcul de la chaleur de dilution ΔH_1 d'un mélange de deux liquides (1 et 2) par le liquide 1 ; ceci a été discuté par VAN LAAR [5], HILDEBRAND [6], SCAT-

CHARD ([7]) et d'autres. Pour un mélange au hasard des liquides, on voit facilement que ΔH_1 doit être proportionnel au carré de la concentration du constituant 2 ; mais on ne voit pas immédiatement en quelles unité on doit exprimer la concentration. Si l'on prend comme facteur important le nombre de contacts, les concentrations doivent alors s'exprimer en fractions molaires ; si le facteur déterminant est la surface de contact, c'est alors les fractions en volume qui seront les plus appropriées. Les résultats expérimentaux sur les mélanges de liquide ([6]) sont fortement en faveur de cette dernière hypothèse, et dans la plupart des traités sur les solutions de polymères, on a supposé que la même relation s'appliquait, soit :

$$\Delta H_0 = \alpha v_r^2 \quad (11)$$

où α est une constante. Bien que nous utiliserons ce type d'expression plus loin, il faut faire remarquer ici qu'il n'est pas compatible avec le modèle généralement utilisé pour le calcul de ΔS_0. En employant ce modèle, la chaleur de dilution serait reliée au nombre de contacts polymère-liquide, et (11) devrait être remplacée par :

$$\Delta H_0 = \alpha' \left[\frac{q v_r}{1 + (q - 1)v_r}\right]^2 \quad (12)$$

où

$$q = 1 - \frac{2}{Z} + \frac{2}{xZ} \quad (13)$$

Les équations (11) et (12) ne sont de forme identique que lorsque $Z \to \infty$. Si cependant une molécule du liquide occupe un certain nombre de nœuds du réseau, l'effet sur la forme de la chaleur de dilution sera le même qu'un accroissement de Z. Ainsi pour un liquide dont chaque molécule réclame plusieurs positions du réseau, l'équation (11) constitue une bonne approximation.

Afin de pouvoir terminer le calcul de ΔH_0, il est nécessaire de trouver une expression pour α (ou α') ; et la seule suggestion que l'on a faite (22) est d'employer la méthode appliquée par HILDEBRAND aux mélanges de liquides. L'énergie requise pour séparer toutes les molécules dans 1 cm³ du liquide est l'énergie spécifique de cohésion du liquide (E_{00}) donnée par :

$$E_{00} = \frac{L_0 - RT}{V_0} \quad (14)$$

où L_0 est la chaleur latente molaire d'évaporation et V_0 le volume molaire. Bien que l'équation (14) ne puisse s'appliquer au polymère, il est parfaitement logique de parler de son énergie de cohésion E_{rr} et de l'estimer comme nous le décrirons plus bas. Il est également nécessaire de connaître comment l'énergie d'un contact liquide-polymère est reliée aux contacts liquide-liquide et polymère-polymère. L'hypothèse d'une moyenne géométrique est vraisemblablement valable lorsque les forces impliquées sont purement des forces de dispersion, ce qui conduit au résultat :

$$\alpha = V_0\left(\sqrt{E_{00}} - \sqrt{E_{rr}}\right)^2 \quad (15)$$

Nous donnerons dans un paragraphe suivant des preuves expérimentales de l'intérêt de cette relation.

L'équation la plus simple que l'on puisse obtenir pour l'énergie libre de dilution résulte de la combinaison des équations (5) et (11) et est :

$$\Delta G_0 = RT\left[\text{Log}\,(1 - v_r) + v_r\left(1 - \frac{1}{x}\right)\right] + \alpha v_r^2 \quad (16)$$

Si l'on avait utilisé les équations (6), (7) ou (10) au lieu de (5), le résultat final aurait été presque identique sauf que α/RT aurait été remplacé par

$$\mu = \mu_0 + \alpha/RT \quad (17)$$

dans laquelle μ_0 est une fonction de Z et de r_0 mais est presque indépendant de V_r. Ceci représente la forme générale de l'équation donnant l'énergie libre telle qu'on peut la déduire par la méthode approchée que nous avons esquissée. Par raison de commodité on peut l'écrire sous deux formes approchées :

a) pour des solutions diluées

$$\Delta G_0 = RT\left[\frac{v_r}{x} + \left(\frac{1}{2} - \mu\right)v_r^2\right] \quad (18)$$

b) pour des concentrations élevées ($v_r > 0{,}1$)

$$\Delta G_0 = RT\,[\text{Log}\,(1 - v_r) + v_r + \mu v_r^2] \quad (19)$$

Jusqu'à présent nous avons supposé que le mélange était fait complètement au hasard, mais il est clair que, à moins que la chaleur de dilution ne soit nulle, certaines configurations seront favorisées du point de vue énergétique, et qu'on doit par conséquent en tenir compte dans le dénombrement des configurations du système. Ceci a été fait de différentes manières par ORR ([8]) et GUGGENHEIM ([4]), donnant lieu à l'expression relativement complexe suivante pour ΔG_0 :

$$\frac{\Delta G_0}{RT} = \text{Log}\,v_0 - \frac{1}{2}[2 + r_0(Z - 2)]\,\text{Log}\left[\frac{(\beta + 1)v_0}{\beta - 1 + 2\theta}\right] \quad (20)$$

dans laquelle

$$(21) \qquad \frac{v_0}{\theta} = 1 - \frac{2v_r(1 - 1/x)}{2 + r_0(Z - 2)}$$

et

$$(22) \qquad \beta^2 - 1 = 4\theta(1 - \theta)\left[\exp\left(\frac{2w}{ZKT}\right) - 1\right]$$

Dans l'équation (22), w est déterminé par la relation $Nw = \Delta H_0$ pour $v_r = 1$, N étant le nombre d'Avogadro.

La conclusion générale est qu'une chaleur de dilution positive ($\Delta H_0 > 0$) correspond à un mélange qui ne se fait plus au hasard, ce qui augmente ΔS_0 pour les faibles valeurs de v_r et le diminue pour les fortes valeurs. La figure 1 illustre cet effet et l'on voit

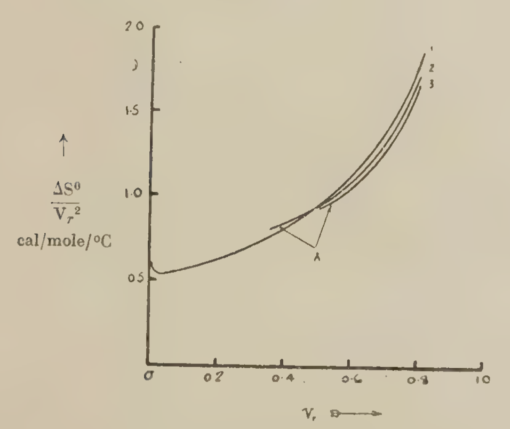


Fig. 1. — Entropie théorique de dilution d'après l'équation (20), avec $Z = 4$, $r_0 = 1$; Courbe 1, $Nw = 0$, 2, $Nw = 666$, 3, $Nw = 824$. A indique la limite de miscibilité.

qu'il est relativement faible, même lorsque la chaleur de dilution est grande. Il est probable qu'il puisse être important en égard aux hypothèses et aux approximations inhérentes à cette méthode.

Toutes les méthodes de calcul employées jusqu'ici échouent pour les solutions suffisamment diluées dans lesquelles les molécules de polymère se dispersent individuellement, avec relativement peu de chevauchement. Dans cette région, il est évident que, bien que la fraction des positions occupées par le polymère soit petite, il existe une probabilité relativement forte de trouver, à côté d'une position donnée que l'on sait être occupée, une autre position occupée. En d'autres termes, l'assemblage peut être plus justement considéré comme une dispersion de régions de concentration relativement grande dans un milieu qui, en dehors de ces régions, est du liquide pur. On peut mettre cette conclusion sous une autre forme en disant que, dans une solution infiniment diluée, il existera encore un nombre relativement grand de points dans lesquels les sections d'une chaîne de polymère occupent des positions voisines. Suivant la méthode de calcul que nous avons donnée ci-dessus, dans une solution infiniment diluée, il ne devrait y avoir aucun contact polymère-polymère. La présente théorie des solutions diluées est donc définitivement défectueuse et l'on peut mentionner deux essais tendant à fournir une nouvelle méthode de traitement.

a) Orr ([8b]) a considéré l'arrangement d'une simple chaîne sur un réseau et a essayé d'estimer le nombre de contacts polymère-polymère auquel on devait s'attendre en fonction de la chaleur de mélange. *b*) Flory ([9]) a utilisé les résultats expérimentaux obtenus par la viscosité, pour estimer grossièrement le nombre de positions comprises à l'intérieur de l' « enveloppe » d'une simple molécule de polymère, nombre qui, dans l'exemple qu'il cite, est de l'ordre de 50 x. Sur cette base il a estimé que le terme quadratique du développement de ΔS_0 pouvait être plusieurs fois plus petit que celui donné par l'équation (18). Il n'y a aucun doute sur la réalité de cette divergence, mais son évaluation quantitative par des méthodes purement statistiques n'a pas encore été effectuée.

Un autre facteur qui doit être mentionné est l'effet des ponts du polymère. Jusqu'à présent on a supposé le polymère linéaire, et il est clair que l'introduction de ponts entre différentes chaînes de polymère réduira le nombre de configurations du système et diminuera donc ΔS_0. Nous ne nous proposons pas de décrire ici comment cet effet sur ΔS_0 a été calculé ; le résultat obtenu (10) est :

$$(23) \qquad \delta(\Delta S_0) = -\frac{R\rho_r v_0}{M_c} v_r^{-1/3}$$

où ρ_r est la densité du polymère et M_c le « poids moléculaire » de la portion du polymère comprise entre deux ponts voisins. L'énergie libre de dilution d'un polymère à ponts est donc donnée par :

$$(24) \quad \Delta G_0 = RT\left[\operatorname{Log} v_0 + v_r + \mu v_r^2 + \frac{\rho_r v_0}{M_c} v_r^{-1/3}\right]$$

Le dernier terme est toujours positif et tend vers l'infini lorsque $v_r \to 0$. il donne donc une représentation formelle du fait que la quantité d'un liquide donné qui peut être fixée par un polymère à ponts est finie.

Il est également possible de considérer le gonflement d'un polymère à ponts sujet à une contrainte mécanique. Un cas intéressant est celui dans lequel

une bande de caoutchouc de longueur initiale l_0 est étirée jusqu'à une longueur l. On peut montrer (10) que l'équation (24) doit être remplacée par :

$$(25)\quad \Delta G_0 = RT \left[\text{Log}\, v_0 + v_r + \mu v_r^2 + \frac{\rho_r v_0}{M_c} \frac{l_0}{l} \right]$$

On voit qu'une augmentation de l/l_0 diminuera ΔG_0 et augmentera donc le gonflement maximum d'un polymère dans un liquide donné à température constante.

3. **Détermination expérimentale de l'énergie libre de dilution.** — La théorie esquissée dans le paragraphe précédent conduit à la conclusion que la cause déterminante de l'imbibition des liquides par les polymères est la forte augmentation de l'entropie qui en résulte ; cette augmentation a été estimée quantitativement. Le facteur déterminant pour évaluer l'énergie de dilution de différents systèmes est, d'après ce point de vue, la chaleur de dilution, et on a également estimé la forme et la grandeur approximative de celle-ci. Ce qui nous manque, à présent, ce sont des données précises qui permettraient de vérifier ces conclusions. Si la pression de vapeur, ou les propriétés qui lui sont reliées, pouvaient être mesurée dans une grande marge de composition, G_0 pourrait être calculé à partir de la relation thermodynamique suivante :

$$(26)\qquad \Delta G_0 = RT\, \text{Log}\, (p_0^m/p_0^0)$$

où p_0^m et p_0^0 sont les pressions de vapeur de la solution et du liquide pur. Des mesures grossières de pression de vapeur pour un certain nombre de systèmes polymère-liquide donnent des valeurs relativement précises de ΔG_0 mais dans fort peu de cas on arrive à connaître même avec certitude le signe de la chaleur de dilution. Il est cependant presque évident que les systèmes aqueux ne sont pas en général régis par la théorie telle que nous venons de la développer car pour ces systèmes ΔH_0 et ΔS_0 sont le plus souvent tous les deux négatifs [11]. Cette différence provient très certainement du fait que les molécules d'eau sont liées au polymère par des liaisons hydrogène, donnant ainsi au polymère gonflé un degré d'ordre relativement grand. Il est clair que des effets de cette nature deviennent de plus en plus probables au fur et à mesure que le système considéré devient plus polaire, et que la théorie que nous avons développée ne doit s'appliquer qu'à des substances relativement non-polaires. Dans la discussion suivante nous ne considérerons donc pas les systèmes aqueux. On doit aussi faire remarquer que les changements de volume accompagnant le gonflement ont été négligés d'une manière implicite. Lorsque ceux-ci se produisent, ils doivent donner lieu à des contributions assez importantes à la fois à l'entropie et à la chaleur de dilution, mais toujours en sens opposé, laissant ainsi à l'énergie libre approximativement la même valeur que celle à laquelle on pouvait s'attendre si le volume était resté constant. C'est ainsi par exemple que le gonflement du caoutchouc naturel dans le *n*-pentane est accompagné par une contraction considérable dont la conséquence est qu'à la fois ΔH_0 et ΔS_0 doivent être beaucoup plus faibles qu'ils ne le seraient autrement [12].

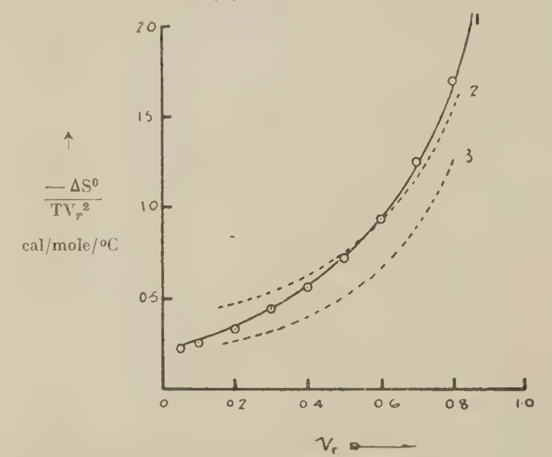


Fig. 2. — Énergie libre de dilution, caoutchouc naturel + benzène à 25°C. Courbe 1, expérimentale, 2, équation (20), $Z = 6$, $r_0 = 1$, $Nw = 200$; 3, *id.*, avec $Z = 6$, $r_0 = 1$, $Nw = 310$. Les cercles ⊙ proviennent du calcul de l'équation (18) avec $\mu = 0{,}41$.

Les données accessibles de beaucoup les plus complètes sont relatives au caoutchouc naturel et au benzène et couvrent pratiquement toute la gamme des compositions aux différentes températures [13]. On connaît donc avec précision l'énergie libre de dilution de $v_r = 0{,}005$ à $0{,}999$, et approximativement la chaleur et l'entropie de dilution.

Les résultats expérimentaux sont résumés et comparés avec les équations théoriques dans les figures 2 et 3. La figure 2 montre que l'énergie libre à 25° (en trait plein) est fort bien représentée par l'équation 19 (les points calculés étant indiqués par des cercles), avec $\mu = 0{,}41$. Un calcul détaillé de μ à partir des données expérimentales donne des chiffres compris entre 0,40 et 0,46, le seul écart apparent se produisant aux solutions très diluées ou μ semble augmenter assez rapidement jusqu'à une valeur de 0,50. La figure 2 montre également que l'équation plus complexe (20) est moins satisfaisante si l'on

choisit de faibles valeurs de Z et de r_0, particulièrement si l'on utilise les résultats expérimentaux $\Delta H_0 = 310$ pour $V_r = 1$.

La figure 3 donne les résultats obtenus pour la chaleur de dilution et il est clair qu'aucune des équations proposées ne donne une représentation satisfaisante

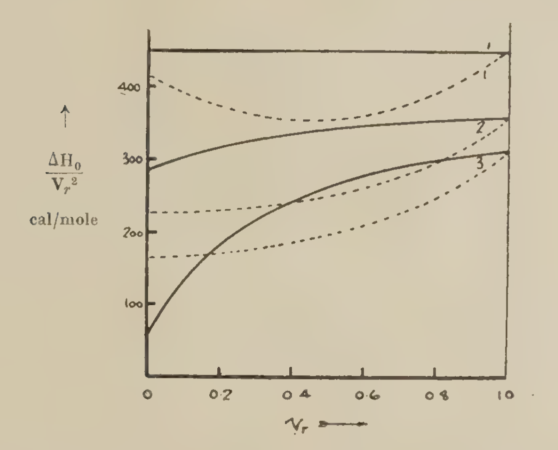


Fig. 3. — Chaleur de dilution du caoutchouc et de ses homologues dans le benzène. Courbes pleines, expérimentales : courbes en tirets : à partir de l'équation (20) avec $Z = 6$, $r_0 = 1$; Courbe 1, dihydromyrcène $x = 2$; 2, squalène, $x = 5$; 3, caoutchouc, $x = \infty$.

pour le système caoutchouc-benzène. Cependant les données pour la chaleur de mélange avec le benzène de deux homologues inférieurs du caoutchouc [14] (dihydromyrcène $C_{10}H_{18}$, squalène $C_{30}H_{50}$) sont en bon accord avec l'équation (11). L'équation (12) ou la forme plus précise obtenue à partir de l'équation (20) ne donnent, si l'on prend pour Z une valeur raisonnable, qu'un accord beaucoup plus mauvais.

On peut tirer de ces comparaisons deux conclusions:

1° Pour le système caoutchouc-benzène il est nécessaire de prendre pour nombre apparent de coordination une valeur élevée. On peut interpréter ceci comme étant simplement dû à la nécessité d'allouer plusieurs points du réseau à une molécule de benzène. Miller [15] a montré récemment que l'équation (10) obtenue par Guggenheim pour des molécules de solvant linéaires peut être également appliquée aux molécules en forme de disque comme celles du benzène.

2° La chute de $\Delta H_0/v_r^2$ au cours de la dilution progressive du caoutchouc est due aux contacts polymère-polymère intramoléculaires dont on n'a pas tenu compte dans la théorie présente. Une chute correspondante de $T\Delta S_0/v_r^2$ laisse ΔG_0 en bon accord avec la théorie. Les données pour $\Delta H_0/v_r^2$ peuvent être utilisées pour estimer le nombre de contacts intramoléculaires dans une solution infiniment diluée. Si ΔH^s est la chaleur totale absorbée en diluant progressivement 1 cm³ de polymère, on montre facilement que :

$$\Delta H^s = \frac{1}{v_0}\int_0^{v_0} \frac{\Delta H_0}{v_r^2}\, dv_0 \tag{27}$$

Dans la figure 4 on a porté cette quantité en fonction de v_0 et il est clair que si $\frac{\Delta H_0}{v_r^2}$ était constant, cette courbe serait linéaire. L'écart avec cette linéarité doit être attribué aux contacts intramoléculaires additionnels polymère-polymère. La figure 4 implique que la fraction des contacts intramoléculaires faite par un segment quelconque d'une molécule de caoutchouc soit, pour une dilution infinie, de 0,23. L'estimation par Orr [8b] de la fonction de partition d'une simple molécule suggère que ceci est en assez bon accord avec ce qu'on peut attendre des solutions de polymère en général. La figure 4 montre clairement que cet effet n'est en rien borné aux solutions diluées mais est encore important aux concentrations relativement fortes.

Les données relatives à d'autres systèmes de polymère-liquide sont en général restreintes à une température, ou sont d'une précision insuffisante pour justifier le calcul de ΔH_0 et ΔS_0. Huggins [2] a montré

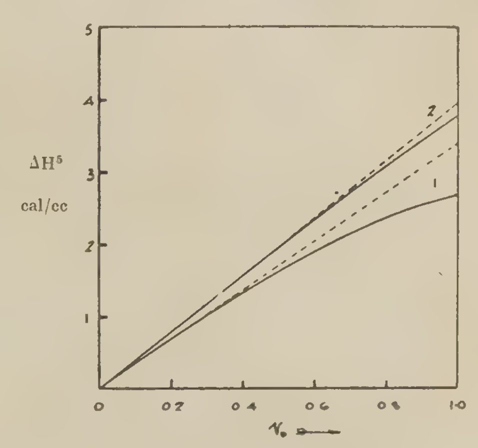


Fig. 4. — Chaleurs de solution du caoutchouc (1) et du squalène (2) dans le benzène.

que la majeure partie de ces données pouvait être représentée d'une manière satisfaisante par les équations (18) et (19) avec une valeur de μ constante. Les résultats relatifs aux liquides non-solvants, qui sont de mauvais agents de gonflement, montrent de légères déviations. Ainsi pour le système caoutchouc naturel-

acétone, à 35° C, les données de Lens [16] nécessitent une variation de μ allant de 1,5 pour $v_r = 1$ à 1,3 pour $v_r = 0{,}75$ (qui est la limite d'imbibition). De même [14] pour le système caoutchouc naturel-alcool méthylique à 30° C, μ décroît de 4,7 à 3,6 au cours de l'absorption de 2,5 % d'alcool, alors que $\Delta H_0/v_r^2$ est diminué par un facteur de 10 au moins.

Une vérification ultérieure du domaine de validité de l'équation (19) a été récemment effectuée et est basée sur l'étude des effets du degré de vulcanisation et de l'élongation sur le gonflement de caoutchoucs vulcanisés. Les équations (24) et (25) permettent de calculer ces effets. Les résultats caractéristiques montrés par la figure 5, révèlent que l'expérience et la théorie sont en bon accord pour les bons agents de gonflement, mais que l'influence du rapport d'extension l/l_0 sur la quantité Q_m d'un mauvais agent de gonflement imbibé par un caoutchouc donné, est beaucoup plus grande que celle qu'on peut prévoir. Une analyse thermodynamique conduit à la relation :

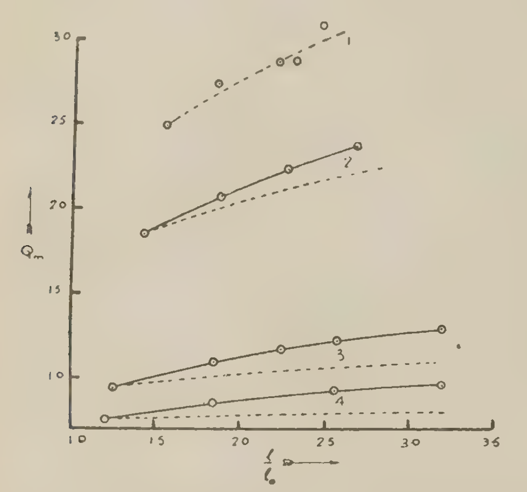


Fig. 5. — Effets de l'extension sur le gonflement à l'équilibre d'un caoutchouc naturel vulcanisé. Courbes en traits pleins, expérimentales, en tirets, théoriques. Courbe 1, éther de pétrole 40/60 ; 2, acétate de n-propyle ; 3, acétate d'éthyle ; 4, méthyléthylcétone.

$$(28) \qquad \left(\frac{\partial Q_m}{\partial \frac{l}{l_0}}\right)_T = -\frac{V_0}{A_0}\left(\frac{\partial f}{\partial Q}\right)_l \Big/ \left(\frac{\partial \Delta G_0}{\partial Q}\right)_l$$

où f représente le poids nécessaire pour maintenir une bande de caoutchouc, de longueur à sec l_0 et de section A_0, à une longueur l quand le degré de gonflement est Q cm³ de liquide par cm³ de caoutchouc. Des travaux antérieurs [18] ont montré que $(\partial f/\partial Q)_l$ ne différait pour ainsi dire pas de sa valeur théorique ; la forte valeur de $\frac{\partial Q_m}{\partial \frac{l}{l_0}}$ montre donc que, au voisinage de l'équilibre à deux phases entre le caoutchouc et un mauvais agent de gonflement, ΔG_0 croit plus lentement avec Q que l'équation (19) ne l'indiquait. Cette conclusion a été confirmée par des mesures directes [12] sur le système caoutchouc naturel-acétate d'éthyle, représenté dans la figure 6. L'interprétation de cette anomalie est qu'elle provient d'un état de mélange non régit par le hasard, dans lequel les molécules de liquide pénétrant pour le caoutchouc presque saturé tendent à former des amas, presque des petites vésicules de liquide. On a pu prouver, par un moyen extrêmement différent [19], qu'un phénomène identique se produisait au cours du mélange de deux liquides lorsque la chaleur de mélange est grande. Ce phénomène apparaît donc comme étant une propriété de l'état liquide et non spécifique ment relié aux solutions de polymère.

Le succès le plus frappant de la théorie que nous avons indiquée ci-dessus est peut-être qu'elle donne si exactement la grandeur absolue de l'entropie de dilution. Bien qu'il se glisse des erreurs dans la forme de la courbe ΔS_0 en fonction de v_r, ΔS_0 a été calculé correctement à moins d'un facteur 2 près. Lorsqu'on se rappelle que les théories courantes avant l'introduction du mode de calcul statistique moderne donnaient des valeurs de ΔS_0 1.000 fois trop petites, il est évident qu'un grand pas a été fait.

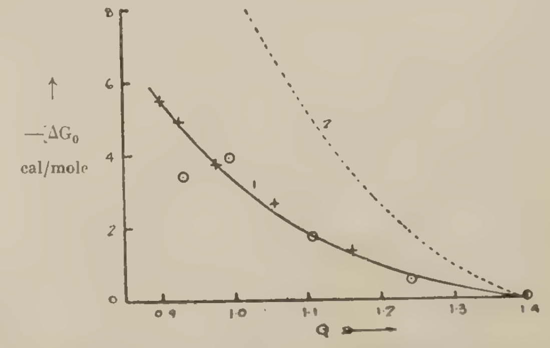


Fig. 6. — Énergie libre de dilution ; caoutchouc naturel + acétate d'éthyle. Courbe 1, expérimentale ; 2, calculée par l'équation (18) avec $\mu = 0{,}713$: ⊙, données de pression de vapeur, + gonflement des caoutchoucs vulcanisés.

Ces vérifications partielles de la validité des résultats fondamentaux de cette théorie statistique sont suffisamment heureuses pour légitimer son emploi dans la discussion des propriétés des solutions de polymère et des gels ; nous donnons ci-après quelques exemples.

4. **Détermination des poids moléculaires à partir des données de pression osmotique.** — L'équation (18) représente une base pour la détermination des poids moléculaires à partir des données de la pression osmotique. En utilisant la relation $\Delta G_0 = -\pi V_0$, dans laquelle π est la pression osmotique, et en écrivant c pour la concentration de la solution exprimée en gr/cm³, nous obtenons :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + (1/2 - \mu)\frac{RT}{v_0 \rho_r^2} \cdot c$$

D'après cette équation, une courbe de π/c en fonction de c devrait être une droite, et la valeur extrapolée pour $c = 0$ donnerait RT/M. Avant de nous servir de ces conclusions, nous devons attirer l'attention sur le fait, mentionné plus haut, que la théorie statistique sur laquelle repose cette équation est absolument inapplicable aux solutions diluées. On a pu heureusement montrer [20] par un argument statistique très général que, quelles que puissent être les dimensions et les formes des molécules, la valeur limite de π/c sera toujours RT/M. D'un autre côté il ne semble y avoir aucune base théorique sérieuse pour affirmer que π/c soit une fonction linéaire de c. Ceci est extrêmement regrettable car, en l'absence d'une connaissance précise de la forme de la courbe de π/c en fonction de c, il est extrêmement difficile de se livrer à une extrapolation pour une dilution infinie. Le problème est illustré par la figure 7 qui se rapporte à un échantillon de caoutchouc naturel dans le benzène et dans le benzène comprenant 15 % d'alcool méthylique. En utilisant les deux séries de données, les courbes en traits pleins semblent donner les meilleures estimations de $(\pi/c)_{c=0}$ quoique la courbe du benzène soit fortement incurvée. Si l'on n'avait considéré que les données relatives au benzène, en écartant les valeurs correspondant aux plus faibles concentrations qui sont certainement les moins précises, on aurait été tenté d'extrapoler ainsi que l'indique la courbe en pointillé, obtenant dans ce cas M = 460 000 au lieu de 155 000. Jusqu'à ce qu'on puisse établir une théorie satisfaisante des solutions diluées, la difficulté de cette extrapolation ne peut être surmontée que par des mesures précises dans les solutions diluées.

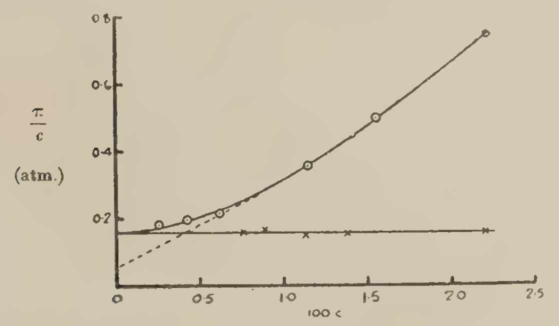


Fig. 7. — Pressions osmotiques d'une fraction de caoutchouc naturel dans le benzène (1) et dans le benzène + 15 % d'alcool méthylique (2).

5. *a*) **Caoutchoucs résistant à l'huile.** *b*) **Solvants et plastifiants des polymères.** — La plus grande résistance de certains caoutchoucs synthétiques aux hydrocarbures, comme le pétrole, comparée à celle du caoutchouc naturel, les a fait dénommer « résistants à l'huile ». Cette dénomination est tout à fait impropre, car ces caoutchoucs ne diffèrent du caoutchouc naturel que par leur résistance à une certaine classe de liquides. Le problème général est de trouver un polymère qui ne soit relativement pas affecté par un liquide ou par des liquides donnés. Le problème du choix d'un solvant ou d'un plastifiant pour un polymère donné est exactement l'inverse du précédent et l'on peut discuter les deux simultanément. Nous supposerons qu'un plastifiant est tout simplement un liquide de faible pression de vapeur, rapidement compatible avec le polymère.

On a montré que le comportement d'un système polymère-liquide pouvait être approximativement caractérisé par un simple paramètre μ. La condition thermodynamique pour qu'un polymère soit résistant à un liquide est que ΔG_0 soit nul pour une valeur relativement grande de v_r. L'examen de l'équation (19) montre que tel est le cas lorsque μ est grand ; l'effet déterminant de μ est illustré par la figure 8 dans laquelle on a porté $\Delta G_0/Tv_r^2$ en fonction du degré

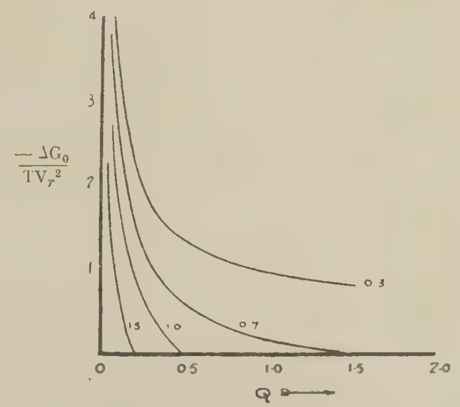


Fig. 8. — Influence de μ sur ΔG_0 (équation (18)). Les valeurs de μ sont indiquées sur les courbes.

de gonflement $Q = \left(\frac{1}{v_r} - 1\right)$ pour différentes valeurs de μ. Si μ est petit, le liquide est un solvant ou un bon agent de gonflement ; au fur et à mesure que μ croît, le gonflement maximum décroît rapidement. Il est donc clair que, pour pouvoir choisir un plastifiant pour un polymère donné, ou un polymère devant être utilisé au contact d'un liquide donné, il soit nécessaire de trouver quelle propriété physique du polymère et du liquide détermine la grandeur de μ. Les équations (15) et (17) fournissent la réponse à ce problème ; en les combinant :

$$(30) \qquad \mu = \mu_0 + \frac{V_0}{RT}(\sqrt{E_{00}} - \sqrt{E_{rr}})^2$$

μ_0 sera en général petit ($< 0,5$) si bien que la grandeur de μ sera pratiquement déterminée par la différence entre les énergies spécifiques de cohésion du liquide et du polymère. On trouve que l'équation (30) n'est pas valable quantitativement ; les valeurs auxquelles elle conduit sont généralement trop petites, mais on l'a utilisée avec beaucoup de succès de la manière qualitative suivante. Considérons les gonflements d'un polymère donné dans une série de liquides rangés suivant leurs énergies spécifiques de cohésions croissantes. L'équation (30) implique que μ soit grand pour les liquides de plus faible E_{00}, passe par un minimum pour les liquides ayant $E_{00} \simeq E_{rr}$ et croisse ensuite de nouveau. Corrélativement avec ce changement de μ, les liquides possédant les plus grands pouvoirs solvant ou de gonflement se trouveront au point de la série correspondant à $E_{00} \simeq E_{rr}$. On ne connaît en général pas E_{rr}, bien qu'on puisse l'estimer approximativement d'après la nature chimique du polymère. Une estimation quantitative pourrait être faite en utilisant un polymère à ponts, en cherchant le liquide qui possède le plus grand pouvoir de gonflement et en supposant ensuite que son énergie spécifique de cohésion est égale à celle du polymère (*). En se donnant E_{rr}, une courbe donnant le maximum de gonflement Q_m dans cette série de liquides en fonction de $\sqrt{V_0}(\sqrt{E_{00}} - \sqrt{E_{rr}})$ doit, selon l'équation (30) être continue, et les points représentant les liquides de types chimiques différents doivent venir se placer sur elle. Ceci n'est pas en général complètement vrai, mais s'applique remarquablement bien aux gonflements de vulcanisats de caoutchouc naturel dans une grande série de liquides aliphatiques ([21]), comme le montre la figure 9. Les cinq courbes correspondent à des composés très différents, et l'on voit immédiatement qu'il n'existe aucune différence essentielle dans leur comportement au gonflement. Les liquides aromatiques ont en général un pouvoir de gonflement plus grand que les aliphatiques, pour une valeur donnée de l'abscisse ([22]). Pour quelques-uns des caoutchoucs synthétiques les plus polaires, différents groupes de liquides aliphatiques ne tombent pas sur la même courbe,

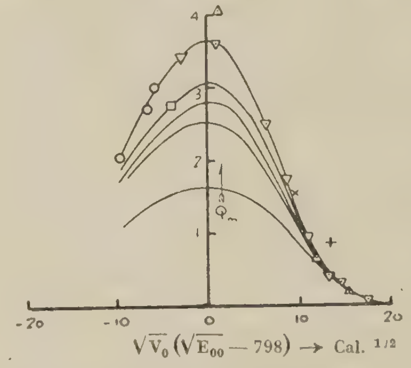


Fig. 9. — Gonflement de 5 vulcanisats de caoutchouc naturel dans une série de liquides aliphatiques. Les points se rapportent à la courbe supérieure ; ⊙ hydrocarbures, ⊡ éthers, ▽ esters, △ cétones, × aldéhydes, + nitriles.

bien que les positions des maxima concordent, comme l'indique la figure 10. Afin de pouvoir rendre compte d'une manière quantitative de ces variations, il est

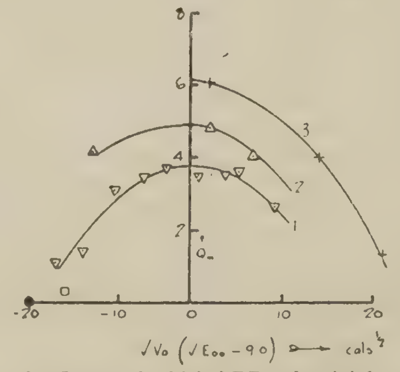


Fig. 10. — Gonflement de thiokol RD vulcanisé dans une série de liquides aliphatiques. Courbe 1, esters ; 2, cétones ; 3, nitriles.

nécessaire de généraliser empiriquement l'équation (30) sous la forme :

$$(31) \qquad \mu = \mu_0 + \beta\frac{V_0}{RT}(\sqrt{E_{00}} - \sqrt{E_{rr}})^2$$

où μ_0 et β peuvent dépendre légèrement de la nature chimique du liquide et du polymère. Cette limitation n'est pas suffisante pour diminuer sérieusement l'intérêt de cette méthode de recherche pour les deux pro-

(*) Cette méthode peut être améliorée en utilisant une méthode graphique pour trouver le maximum des courbes gonflement en fonction de E_{00} ([21]).

blèmes réciproques du choix *a*) de polymères ayant une grande résistance aux solvants et *b*) de solvants et de plastifiants.

6. **Conclusions.** — Dans ce bref résumé, on a essayé d'esquisser comment on pouvait aborder les propriétés à des solutions de polymères en équilibre par une méthode de thermodynamique statistique. Il ressort que les théories courantes, bien qu'approchées, donnent une évaluation quantitative de l'énergie libre de dilution remarquablement voisine de la réalité Les évaluations séparées de la chaleur et de l'entropie de dilution sont beaucoup moins satisfaisantes, spécialement dans le domaine des solutions diluées, ou il semble être nécessaire d'établir une nouvelle méthode d'approche statistique. De même une théorie statistique plus appropriée aux systèmes polymère-liquide dont la chaleur de dilution est grande ou dans lesquels des changements de volume considérables se produisent, permettra très certainement d'avancer profondément dans notre connaissance de l'état liquide. Malgré ces limitations, la théorie est, dans son état actuel, capable de donner une réponse semi-quantitative à de nombreux problèmes pratiques. L'un de ceux-ci a été discuté plus haut ; un accord analogue entre la théorie et l'expérience peut être obtenu pour les autres.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Flory. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941) ; **10**, 51 (1942).
(2) Huggins. — *Ibid.*, **9**, 440 (1941) ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942) ; *J. Phys. Chem.*, **46**, 1 (1942) ; *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 216 (1943).
(3) Miller. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **38**, 109 (1942) ; **39**, 54, 131 (1943).
(4) Guggenheim. — *Proc. Roy. Soc. A.*, **183**, 203, 213 (1944) ; *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 107 (1945).
(5) Van Laar. — *Z. physik. Chem. A.*, **137**, 421 (1928).
(6) Hildebrand. — *Solubility*, Reinhold, New York, 1936.
(7) Scatchard. — *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).
(8) Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 306, 320 (1944) ; (*b*) *ibid.*, sous presse.
(9) Flory. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
(10) Flory et Rehner. — *Ibid.*, **11**, 521 (1943).
(11) Katz. — *Ergebn. exact. Naturwiss.*, **3**, 316 (1924).
Urquhart et Williams. — *J. Text. Inst.*, **15**, 559 (1924).
Fricke et Luke. — *Z. Elektrochem.*, **36**, 309 (1930).
(12) Gee. — Observations non publiées.
(13) Gee et Treloar. — *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 147 (1942).
Gee et Orr. — *Ibid.*, **42**, 507 (1946).
(14) Ferry, Gee et Treloar. — *Ibid.*, **41**, 340 (1945).
(15) Miller. — *Nature*, **158**, 842 (1946).
(16) Lens. — *Rec. Trav. chim.*, **51**, 971 (1932).
(17) Gee. — *Faraday Soc.*, Communication sur « Gonflement et rétrécissage », sept. 1946.
(18) Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 585 (1946).
(19) Schallamach. — *Faraday Soc.*, Communication sur les « Diélectriques », avril 1946.
(20) Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 261 (1944).
(21) Gee. — *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **18**, 266 (1943).
(22) Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 418 (1942).

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS DE POLYMÈRES

Par M. Paul DOTY (*)

Department of Colloid Science, Cambridge University, Cambridge, Grande-Bretagne.

En 1943 Debye (1) signala que les mesures de turbidité de solutions de polymères pouvaient être à la base d'une méthode de détermination absolue du poids moléculaire moyen en poids des polymères. Peu après (2) il montra que la mesure de la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle était capable de fournir des informations sur la dimension et les formes des macromolécules. Quoique des mesures de turbidité aient été utilisées antérieurement par Putzeys et Brosteaux (3) pour la détermination semi-empirique du poids moléculaire des protéines et bien que les équations fondamentales se soient trouvées fréquemment dans la littérature scientifique depuis 1910, ce ne fut qu'à la suite des considérations de Debye sur ce problème que l'on se rendit compte de ses conséquences. Dès que ceci fut fait, cependant, on découvrit de nombreuses applications de cette méthode et on la perfectionna. Les succès obtenus dans tous les cas ont montré les possibilités latentes de ce moyen de recherches nouveau, non seulement pour la détermination des poids moléculaires, mais aussi pour la recherche des dimensions et des formes des molécules de polymères, des interactions polymère-liquide et des associations de molécules de polymère. De plus la méthode peut s'appliquer à l'étude des autres macromolécules (4, 5, 6) et fera sûrement faire un nouveau pas aux recherches sur les colloïdes basées sur des méthodes optiques similaires (7, 8).

Diffusion par une solution. — Une particule placée dans un faisceau de lumière parallèle absorbe continuellement de l'énergie du faisceau incident et la rayonne dans toutes les directions. Lord Rayleigh (9) a pu expliquer quantitativement la diffusion de la lumière par une molécule isolée en calculant d'une manière détaillée le champ électromagnétique environnant la molécule. Nous rappelons qu'il démontra qu'une telle diffusion était inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde. On peut appliquer immédiatement ce résultat final à un gaz en multipliant simplement l'intensité de la lumière diffusée par une molécule par le nombre total de molécules. Un processus aussi simple n'est possible que par suite du mouvement incohérent des molécules du gaz et de leur complète indépendance les unes par rapport aux autres.

La quantité de lumière diffusée par un liquide n'est que 2 à 10 % environ de celle qui serait diffusée par les mêmes molécules à l'état gazeux. Cette réduction d'intensité est essentiellement due au fait que le milieu liquide est plus homogène, au point de vue optique, que la phase gazeuse. En effet, si le liquide était rendu parfaitement homogène par cristallisation, aucune lumière ne serait diffusée. En fait, il est plus simple de considérer le problème de la diffusion par un liquide comme dû à des fluctuations de sa structure à partir d'un ordre parfait, plutôt que de calculer, en partant des molécules isolées, la diminution considérable de la diffusion, due aux interférences entre ondes diffusées. On peut alors envisager la diffusion par un liquide comme résultant de fluctuations de densité (manière commode de caractériser à l'échelle moléculaire l'écart avec l'ordre parfait) dans les nombreux petits éléments de volume qui constituent le liquide.

Une solution diffuse toujours plus de lumière que le solvant pur. La diffusion par une solution extrêmement diluée où la concentration des molécules du soluté est comparable à celle d'un gaz, peut être relativement bien calculée par des méthodes directes, semblables à celles utilisées pour les gaz. Cependant, comme nous nous intéresserons le plus souvent à des solutions de concentration appréciable, il est plus avantageux de traiter ce problème en partant des fluctuations. Dans ce cas, ce seront à la fois les fluctuations dans la concentration des molécules du soluté et les fluctuations de densité qui caractériseront l'hétérogénéité optique.

Einstein (10), utilisant une méthode de fluctuations employée par von Smoluchowski (11) pour

(*) Rockefeller Fellow.

l'étude de la diffusion de la lumière par les gaz à leurs points critiques, montra comment l'intensité de la lumière diffusée dépendait des fluctuations en densité et en concentration, et comment celles-ci, en retour, pouvaient être reliées à des quantités mesurables. Etant donné qu'une discussion de ce problème serait d'une longueur considérable, il est impossible de la faire figurer ici. Nous renvoyons le lecteur aux traités complets ([2], [10], [12], [13]). De ce qui précède, cependant, nous pouvons prévoir les caractéristiques principales du résultat final.

Mais avant tout, il nous faut trouver un moyen de mesure de la lumière diffusée. Ceci est effectué d'une manière très commode par l'emploi de la turbidité, c'est-à-dire le logarithme de la diminution relative de l'intensité de la lumière après avoir traversé l'unité de longueur dans la solution. En d'autres termes, la turbidité est le coefficient d'extinction pour une solution non-absorbante. Nous allons maintenant considérer quels sont les facteurs que l'on peut s'attendre à trouver dans l'expression de la turbidité d'une solution.

1. Etant donné que le phénomène de diffusion par une solution est, au fond, le même que pour un gaz, la turbidité sera inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde.

2. Pour l'onde lumineuse, une fluctuation de densité ou de concentration correspond en fait à une fluctuation dans la polarisibilité. En se souvenant que la polarisibilité $\alpha = (n^2 - 1)/4\pi$ et que, dans la théorie des fluctuations, on doit toujours considérer la fluctuation du carré moyen, on peut s'attendre à ce que la contribution des changements de densité à la turbidité soit mesurée par

$$\partial\alpha^2/\partial\rho^2 \sim n^2(\partial n/\partial\rho)^2,$$

et celle des changements de concentration par

$$\partial\alpha^2/\partial c^2 \sim n^2(\partial n/\partial c)^2.$$

3. Etant donné que la cause des fluctuations est l'énergie thermique, on peut prévoir que la turbidité sera proportionnelle à kT. Enfin les fluctuations de concentration résultant de mouvements browniens d'origine thermique sont contrebalancées par un terme d'énergie libre qui mesure le travail requis pour réaliser cette fluctuation de concentration en amenant des molécules d'une concentration donnée à une autre. Comme l'énergie libre de dilution, $\Delta\overline{F}_1$, mesure ce travail, nous devons trouver cette quantité, ou plus exactement la quantité qui représente sa variation avec la concentration, $\partial\Delta\overline{F}_1/\partial c$, dans l'expression finale.

Après ce bref résumé, nous ne serons pas surpris de trouver, pour l'expression donnant la turbidité d'une solution, l'équation qui suit :

$$(1)\quad \tau_0 = \frac{32\pi^3 n^2 kT}{3\lambda^4}\left[\beta\rho^2\left(\frac{\partial n}{\partial\rho}\right)^2 + \frac{V_1 c}{\left(-\frac{\partial\Delta\overline{F}_1}{\partial c}\right)}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2\right].$$

Les seules quantités nouvelles apparaissant ici sont V_1, le volume molaire du solvant, et β, la compressibilité isotherme, dont l'inverse caractérise la résistance rencontrée par l'énergie thermique (kT) pour produire une fluctuation de densité.

La turbidité d'un liquide pur est donnée par l'expression précédente dans laquelle on égale à zéro le second terme du crochet. Comme toutes les quantités qui rentrent dans cette formule sont directement mesurables, la vérification de cette expression a permis l'évaluation de la constante de Boltzman et par conséquent celle du nombre d'Avogadro. Le succès général de telles expériences peut être considéré comme la preuve de l'exactitude de cette partie de l'équation ([12]). La turbidité due au corps dissous seul est donnée par le second terme de la parenthèse et correspond à la valeur obtenue en soustrayant la turbidité du solvant pur de celle de la solution, τ_0. Nous appellerons cette turbidité τ et nous ne nous occuperons que de ce terme.

Comme l'énergie libre de dilution est égale au produit de la pression osmotique π, par V_1, changé de signe, on peut relier immédiatement la turbidité à la pression osmotique ([15]). L'introduction dans cette équation de la formule de van t'Hoff donnant la pression osmotique, fournit une relation entre la turbidité et le poids moléculaire. Cependant, comme les solutions de polymère ne suivent pas les lois de van t'Hoff, nous prendrons pour valeur de π l'expression admise :

$$(2)\qquad \pi = \frac{RT}{M}c + Bc^2$$

dans laquelle M est le poids moléculaire du soluté.

En substituant ceci dans l'équation 1 et en soustrayant la diffusion due au liquide, on obtient après simplification :

$$(3)\qquad \frac{32\pi^3 n^2\left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{3\lambda^4 N_0}\frac{c}{\tau} = H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT}c + \cdots.$$

La constante de Boltzman a été remplacée par l'expression R/N_0 dans laquelle R est la constante des gaz et N_0 le nombre d'Avogadro.

Dans la mesure où l'incrément de l'indice de réfrac-

tion, *dn/dc*, est indépendant du poids moléculaire, la quantité H peut être considérée comme une constante pour un système polymère-liquide donné. Une fois cet incrément déterminé, les mesures de turbidité à différentes concentrations permettront de tracer la courbe Hc/τ en fonction de la concentration, pour une solution de polymère. L'ordonnée à l'origine de cette courbe doit être égale à l'inverse du poids moléculaire, et sa pente est reliée de façon simple à la pente de la courbe correspondante de la pression osmotique.

Dans toutes les substances polymérisées, il existe une certaine distribution des poids moléculaires, si bien qu'il devient très important de savoir quelle sorte de poids moléculaire moyen est fournie par les mesures de turbidité. Le calcul suivant ([16]) montre que l'on obtient un poids moléculaire moyen en poids.

La turbidité d'une solution de polymère est en effet la somme des turbidités dues à chacun des groupes de poids moléculaires donnés, groupes que l'on caractérise par l'indice courant *i*. En accord avec l'équation 1, la turbidité du soluté est donc :

$$(4) \qquad \tau = \sum_i \tau_i = HV_1 \sum_i \frac{c_i}{\frac{1}{RT}\left(\frac{-\partial \Delta \overline{F}_1}{\partial c_i}\right)}.$$

Et comme

$$(5) \qquad -\Delta \overline{F}_1 = V_1 \pi = V_1 RT \sum_i \frac{c_i}{M_i} + Bc^2 + Cc^3$$

l'équation 4 devient

$$(6) \qquad \tau = H \sum \frac{c_i}{\frac{1}{M_i} + \frac{2B}{RT} c + \frac{3c}{RT} c^2}.$$

Si on appelle γ_i la fraction en poids du groupe *i*, on peut modifier l'équation 6 et la développer en série de MacLaurin, obtenant ainsi :

$$(7) \quad H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{\Sigma M_i \gamma_i} + \frac{2B \Sigma M_i^2 \gamma_i}{RT(\Sigma M_i \gamma_i)^2} c \left[\frac{4B^2 (\Sigma M_i^2 \gamma_i)^2}{R^2T^2 (\Sigma M_i \gamma_i)^3} - \frac{\Sigma \left(\frac{4B^2 M_i}{R^2T^2} - \frac{3c}{RT} \right) M_i^2 \gamma_i}{(\Sigma M_i \gamma_i)^2} \right] c^2.$$

On voit que le dénominateur du premier terme représente par définition le poids moléculaire moyen en poids. De plus il est intéressant de noter que le coefficient du terme quadratique varie suivant le degré de dispersion des poids moléculaires ; en fait, ceci semble pouvoir fournir une méthode d'obtention des moyennes de l'ordre 2 où même plus élevées de la distribution des poids moléculaires.

Expériences avec de petites molécules. — La figure 1 montre une des premières vérifications de l'équation que nous venons de discuter. La courbe représente les résultats obtenus avec deux fractions de polystyrolène dissoutes dans la méthyléthylcétone ([14, 16]). On obtient, par turbididité pour la fraction I, un poids moléculaire de 95 000, alors que les mesures de pression osmotique donnaient 100 000. Pour la

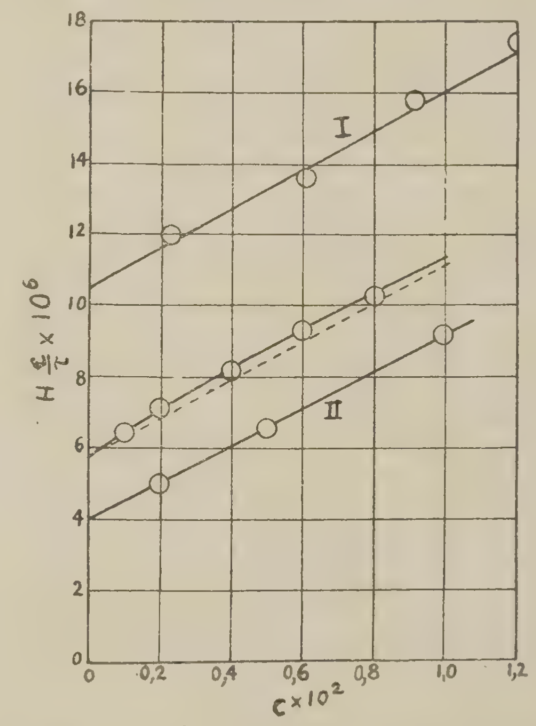


Fig. 1. — Courbes de turbidité pour deux échantillons de polystyrolène dans le toluène et pour un mélange des deux à poids égal.

fraction II les valeurs correspondantes sont respectivement de 250 000 et 200 000. Etant donné que le poids moléculaire moyen en poids doit être supérieur au nombre moyen, poids moléculaire moyen en nombre (pression osmotique), sauf pour des fractions très étroites, ces résultats confirment remarquablement bien la théorie.

Pour démontrer d'une manière expérimentale le fait que cette méthode donne bien une moyenne en poids, on a mélangé des poids égaux de fraction I et II et mesuré la turbidité de la solution ainsi obtenue. Ces données sont également reproduites figure 1. La courbe en tirets est celle qui correspond à la moyenne en poids calculée d'après les deux autres ; la courbe en traits pleins correspond au calcul de l'équation 7. Les résultats expérimentaux, extrapolés

jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées, coïncident bien avec les ordonnées à l'origine des deux courbes, ce qui prouve bien que l'on obtient la moyenne en poids. Le fait que les points expérimentaux se placent plus près de la courbe représentant l'équation 7 que de la droite représentant la moyenne en poids, montre bien l'exactitude de cette équation. La nécessité d'une grande précision et les difficultés théoriques qui peuvent intervenir (17) ont, pour le moment, empêché que l'on s'attaque sérieusement aux possibilités que peut fournir cette méthode pour la détermination des moments des courbes de distribution.

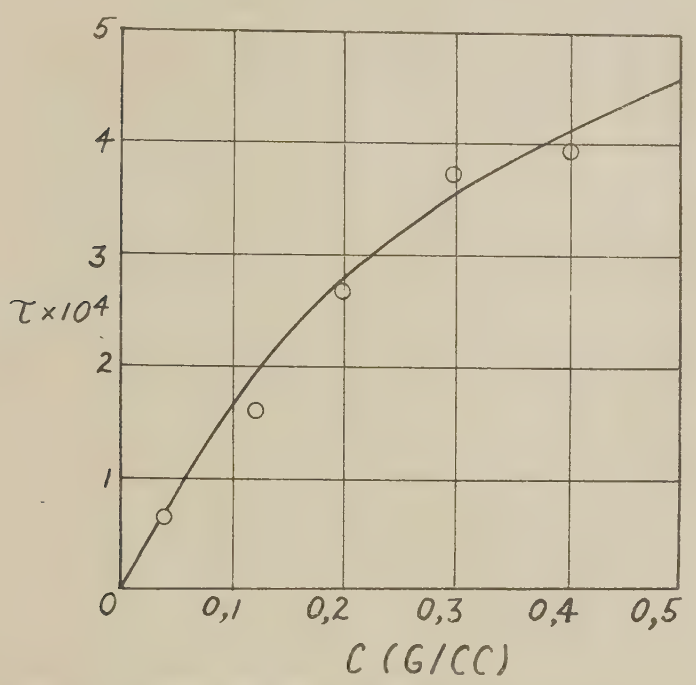


Fig. 2. — Turbidité des solutions aqueuses de sucrose. Courbe calculée d'après les données de pression osmotique. Points déterminés par diffusion.

Une des confirmations les plus frappantes de la méthode turbidimétrique, pour les molécules petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière, est peut-être fournie, parmi tant d'autres, par Debye et ses collaborateurs (2) qui montrèrent que la turbidité des solutions de sucrose étaient précisément celle prévue par les mesures de pression osmotique. Les résultats sont portés dans la figure 2.

La diffusion par de grandes molécules. — Dans la discussion précédente, nous avons supposé que les molécules du soluté étaient si petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière qu'elles pouvaient être considérées comme des sources dipoles individuelles de rayonnement. De cette manière l'intensité de la lumière diffusée se répartit symétriquement par rapport à la direction faisant 90° avec la direction du faisceau incident ; d'une manière plus précise, l'intensité varie comme $(1 + \cos^2\theta)$. Quand les dimensions de la molécule atteignent 1/20 de la longueur d'onde, la lumière diffusée par les différentes parties de la même molécule donne lieu à des interférences destructives notables, causant ainsi une diminution de l'intensité diffusée. Cet effet devient de plus en plus important au fur et à mesure que les dimensions de la molécule augmentent. Un caractère important de l'effet de ces interférences est que la diminution d'intensité se fait toujours le plus sentir vers l'arrière. Cet effet est illustré par la figure 3 où on observe la diffusion de deux points d'une longue molécule dans deux directions symétriques par rapport à 90°. Il saute aux yeux que la différence de chemin optique, et par conséquent l'effet des interférences destructives, est plus grand vers l'arrière que vers l'avant.

Le calcul précis du champ de radiation d'une grande molécule est un problème formidable nécessitant à la fois la connaissance des différences de phases entre les ondes élémentaires, et ce pour chaque point d'observation, et celle des intensités du champ des éléments de volume dont l'ensemble contient la molécule.

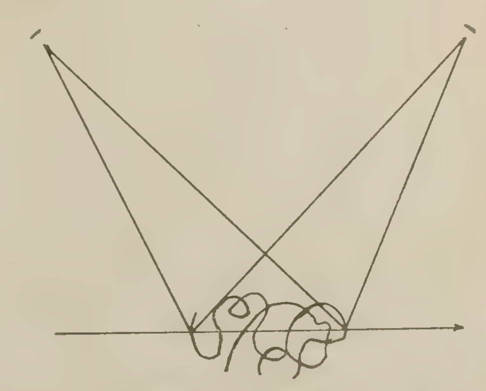


Fig. 3. — Illustration de l'interférence de la lumière diffusée par deux points donnés d'une grande molécule.

Le problème n'a été résolu que dans le cas d'une sphère homogène, par application directe des équations de Maxwell combinées avec des conditions

aux limites convenables ([19], [20]). Cependant DEBYE ([2]) et P. P. DEBYE ([21]) ont obtenu une solution satisfaisante pour des sphères, des bâtonnets et des molécules repliées au hasard, en supposant, en première approximation, que le champ primaire n'était pas perturbé par la particule ; en d'autres termes, on supposait qu'il n'existait pas de différences entre les indices de réfraction du solvant et du soluté, tout au moins en ce qui concernait la distribution angulaire de l'intensité de la lumière diffusée. Dans ce cas les polarisibilités des éléments de volume de la particule sont connues et on peut calculer le résultat de la superposition de toutes ces ondes élémentaires comme fonction de l'angle d'observation. C'est exactement la méthode de calcul utilisée dans l'étude de la diffusion des rayons X et des électrons par les atomes ou les molécules pour tenir compte des interférences. On peut ensuite obtenir une deuxième approximation en utilisant cette fois le champ primaire perturbé que l'on vient de calculer au lieu du champ non perturbé. Cette approximation n'est heureusement pas nécessaire dans le cas des solutions de polymère, car les différences entre les indices réfraction ne sont jamais suffisamment grandes pour en valoir la peine. MAC CARTNEY (cité dans le renvoi 2) a montré que les résultats obtenus pour des sphères en employant seulement la première approximation, sont exactement les mêmes que ceux que BLUMER obtenait par la méthode directe ([20]).

Les détails des calculs de DEBYE n'ont pas été publiés, mais on peut se rapporter à des calculs indépendants basés sur la connaissance de ses résultats ([13]). Ici encore la place est trop limitée pour pouvoir discuter ces calculs. Il suffit de dire qu'en général on peut montrer que l'intensité est donnée par une expression renfermant l'intégrale du nombre de paires de « sous-molécules « (éléments de volume) séparées par des distances vectorielles comprises entre r et $r + dr$. Une telle fonction de probabilité peut être évaluée pour des formes géométriques simples. En particulier on l'a obtenue pour des sphères, des bâtonnets et des chaînes repliées au hasard. Dans chacun des cas on trouve que l'intensité divisée par $(1 + \cos^2\theta)$, I′, est une fonction de l'angle d'observation et d'une dimension caractéristique R de la particule ; pour les bâtonnets, R représente la longueur, pour les sphères, le rayon et, pour la pelote repliée au hasard, la racine carrée du carré moyen de la distance entre les extrémités.

Les expressions ainsi obtenues pour I′ sont les suivantes :

Baguettes :

$$(8) \quad I' = \frac{1}{x}\int_0^{2x} \frac{\sin x}{x}\,dx - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \qquad x = 2\pi\frac{L}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}.$$

Sphères :

$$(9) \quad I' = \left[\frac{3}{x^3}(\sin x - \cos x)\right]^2 \qquad x = 2\pi\frac{D}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}.$$

Pelotes repliées au hasard :

$$(10) \quad I' = \frac{2}{v^2}[e^{-v} - (1 - v)] \qquad v = \frac{2}{3}\left(2\pi\frac{R}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}\right).$$

Dans la figure 4, on a porté l'intensité obtenue par l'équation 9 en fonction de $\sin\theta/2$ pour les valeurs de 0° à 180° et pour différentes valeurs de D/λ. Ceci montre comment cette intensité diminue lorsque l'angle d'observation augmente et lorsque la taille de la particule croît. Supposons que la turbidité d'une solution dont les particules ont un diamètre de (0,4 λ) soit mesurée en observant l'intensité de la diffusion à 90°. Comme l'équation 3 ne tient pas compte des effets d'interférence, la turbidité correspondant à la distance AC dans la figure 4 devra être utilisée. Cependant les mesures donneront une turbidité correspondant à la distance BC. Afin de corriger la turbidité observée, on doit la multiplier par l'inverse de l'ordonnée BC.

Dans un cas où le diamètre des particules n'est pas connu, la question se pose de savoir comment on doit déterminer ce facteur de correction. La réponse est immédiate quand on remarque que les courbes de la figure 4 représentent quelques membres d'une famille de courbes allant jusqu'à des valeurs de D/λ de 0,8. Chacune des courbes de cette famille sera caractérisée par le rapport de deux de ses valeurs pour deux angles donnés. Par commodité, on choisit deux angles symétriques par rapport à 90°, soit 45° et 135°. Si maintenant on détermine en lumière monochromatique le rapport de l'intensité diffusée à 135° à celle diffusée à 45°, on localise dans cette famille de courbes l'une d'entre elles à partir de laquelle on peut tirer le facteur de correction de turbidité. Si les angles d'observation sont constants, on peut construire un graphique donnant les rapports de dissymétrie en fonction des facteurs de correction de turbidité.

Il est également important de noter que par la même détermination nous avons obtenu le diamètre (ou la moyenne arithmétique des diamètres). Cette détermination de dimension sera considérée dans le prochain paragraphe ; nous allons nous occuper encore ici du facteur de correction de turbidité.

On a décrit la manière par laquelle on pouvait

corriger, pour la détermination des poids moléculaires, la turbidité observée pour une solution diluée ou une suspension de particules sphériques. Mais dans le cas des solutions de polymères, les formes de la molécule sont loin d'être sphériques et ne sont pas en général connues d'une manière précise. Heureusement ceci ne complique pas le problème, et ce pour la raison suivante. Pour les cas de bâtonnets et de pelotes repliées au hasard, on peut utiliser un procédé tel que celui qui vient d'être décrit afin d'obtenir le facteur de correction de turbidité en fonction de la dissymétrie. Quand ceci est fait, on s'aperçoit que dans les deux cas, et jusqu'à des valeurs relativement grandes de L/λ ou de D/λ, ce facteur de correction de turbidité, pour un rapport de dissymétrie donné, est pratiquement le même. Etant donné que le modèle de la pelote repliée au hasard est celui qui se rapproche le mieux des molécules de polymère, il est à l'heure actuelle préférable d'évaluer les facteurs de correction de turbidité à partir de lui. Cependant, les trois types de modèles donnent en fait le même facteur de correction pour un rapport de dissymétrie donné se plaçant dans la zone des rapports généralement observés pour les solutions de polymère. Il est donc possible d'obtenir les poids moléculaires absolus sans tenir compte de la dimension de la molécule, à condition que celle-ci ne soit pas plus grande que la longueur d'onde de la lumière.

Détermination de la dimension à partir de la dissymétrie. — En partant de la discussion précédente, on a montré que, si l'on a trouvé, par d'autres moyens, que les particules du soluté étaient sphériques, ou en bâtonnets ou repliées au hasard, leurs dimensions caractéristiques pouvaient être évaluées par des mesures du rapport de dissymétrie. Nous allons étudier maintenant cette méthode de détermination de la taille et montrer qu'elle est pratiquement indépendante d'une connaissance préalable de la forme de la particule.

Dans la figure 5 on a porté des équations 8, 9 et 10 en fonction de la variable reliée linéairement à la dimension caractéristique. Ceci veut simplement dire que dans le cas de l'équation 10 on a pris comme abscisse la racine carrée de v plutôt que v. De cette manière la coordonnée est proportionnelle à R/λ pour un angle d'observation donné. On peut obtenir à partir de ces courbes la relation existant entre le rapport de dissymétrie et la dimension caractéristique. Une telle relation implique la constance des angles d'observation. Supposons donc que ces angles soient respectivement 45° et 135°. Ceci signifie que les abscisses de la figure 5 sont proportionnelles à R/λ ; deux constantes de proportionnalité étant mises en jeu, l'une pour 45° et l'autre pour 135°. Le rapport de ces deux constantes sera égal au rapport des sin θ/2 c'est-à-dire à 0,414 : 1 ou 1 : 2,42. Ainsi, si nous

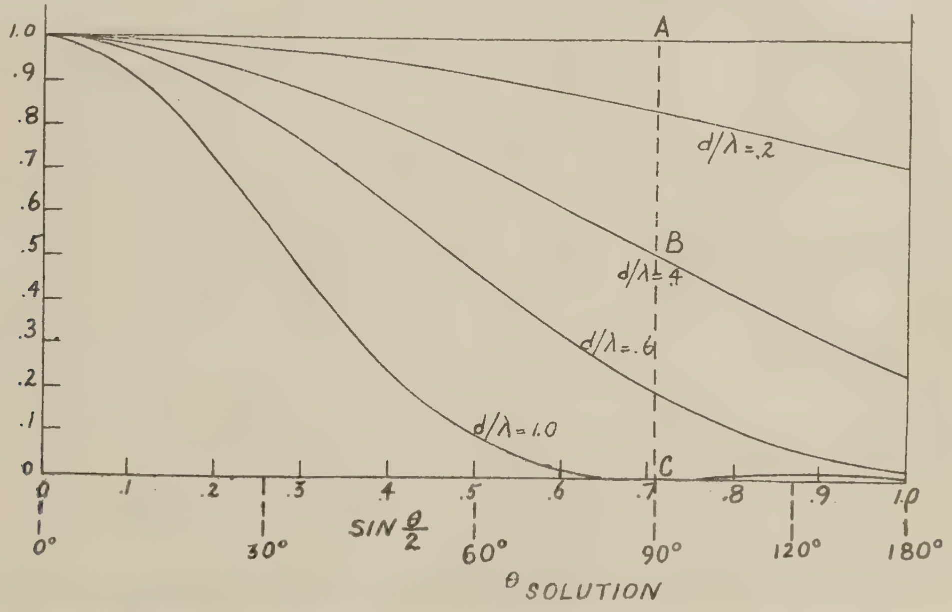


Fig. 4. — Intensité normalisée, I', en fonction de sin θ/2 pour des particules sphériques de diamètres différents [22].

choisissons un point quelconque de l'abscisse et un autre point à une distance 2,42 fois plus grande de l'origine, le rapport des ordonnées de ces deux points sera égal au rapport de dissymétrie pour une valeur de la dimension caractéristique R/λ trouvée en résolvant la valeur numérique de l'abscisse. Les courbes représentées en haut et à droite de la figure 5 furent obtenues de cette manière. Au moyen de ces courbes, on peut obtenir immédiatement la valeur de la dimension caractéristique à partir d'une mesure du rapport de dissymétrie.

dissymétrie appréciable. D'un autre côté, une chaîne de ce poids moléculaire, enroulée au hasard, aurait une valeur de R de l'ordre de 100 Å. Ceci ne donnerait aussi qu'une dissymétrie négligeable. Cependant la longueur d'une molécule d'acétate de cellulose étirée est, pour ce poids moléculaire, 2 400 Å et la longueur d'une particule en forme de bâtonnet donnant le rapport de dissymétrie observé est 1 900 Å. En conséquence on peut conclure que la molécule d'acétate de cellulose de ce poids molécuaire est fortement étirée, ne présentant que des courbures très fa ibles

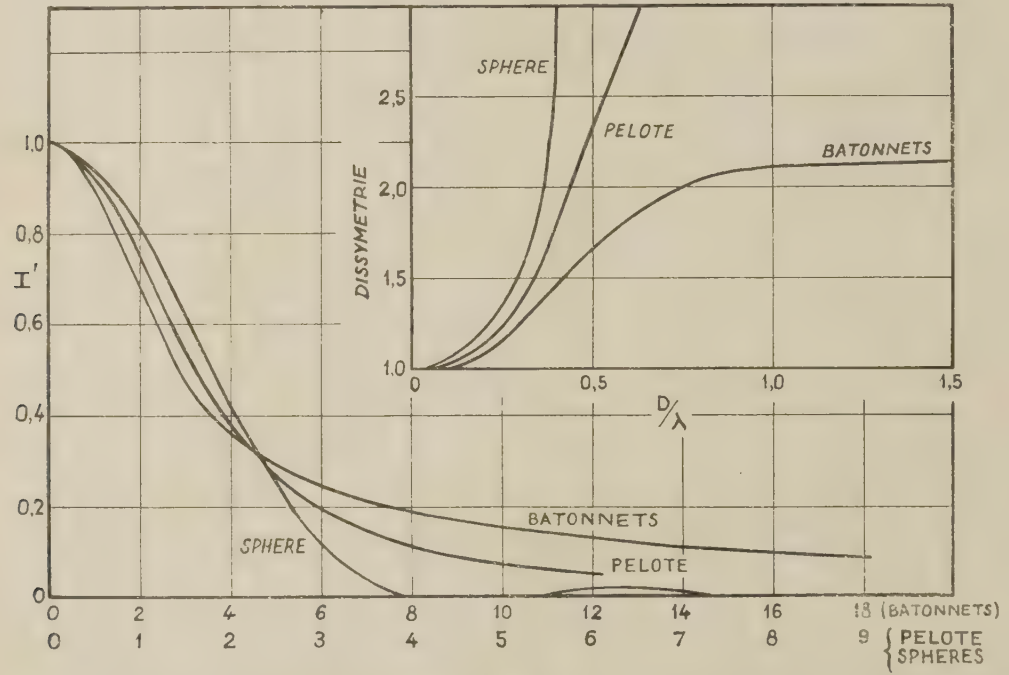


Fig. 5. — Courbes du bas. Variations de l'intensité normalisée, I', en fonction de X pour des bâtonnets et des sphères, et de v pour des chaînes statistiques en pelote. Courbes du haut. Rapport de dissymétrie en fonction de R/λ pour des particules en forme de sphères, bâtonnets ou pelotes.

On remarquera que les courbes rapport de dissymétrie-R/λ sont assez différentes pour les modèles choisis. Ceci permet (et seulement par des mesures de turbidité) de décider lequel de ces trois modèles se rapproche le plus des molécules dissoutes étudiées. Par exemple, dans l'étude de la diffusion de lumière par différentes fractions d'acétate de cellulose ([23]) on a observé que l'une de celles-ci, dont le poids moléculaire déterminé à la fois par pression osmotique et par diffusion était de 135 000, donnait un rapport de dissymétrie de 1,60. On peut affirmer immédiatement qu'il ne s'agit pas d'une sphère solide, car le diamètre d'une sphère ayant ce poids moléculaire serait d'environ 80 Å et ne présenterait donc pas de

D'autres exemples illustrant ces considérations seront passés en revue dans le paragraphe sur les expériences réalisées avec de grandes molécules.

Effet de la concentration sur la dissymétrie. — Jusqu'à présent nous avons négligé la possibilité d'une relation entre la concentration et le rapport de dissymétrie. En fait, la discussion précédente s'appliquait au rapport de dissymétrie pour une dilution infinie. Supposons que nous partions avec une grande molécule, à une dilution infinie, condition dans lesquelles elle présente un rapport de dissymétrie en accord avec la théorie. Si maintenant la concentration augmente, la dissymétrie changera d'une manière dépen-

dant des interactions relatives des particules dissoutes. En d'autres termes, si le solvant est tel qu'il favorise la dissolution, les particules solubles resteront en moyenne éloignées les unes des autres. Une telle répulsion relative des particules en solution va tendre à les répartir à des distances égales les unes des autres, introduisant ainsi un certain degré d'ordre dans le système. Cet « ordre » détermine des relations de phase et donc des interférences destructives qui vont diminuer le rapport de dissymétrie. Au contraire, si le solvant est mauvais, les molécules dissoutes, aux concentrations croissantes, se déplaceront dans la solution d'une manière pratiquement indépendante, ce qui se traduit par un rapport de dissymétrie restant pratiquement constant. En fait, si cette attraction soluté-soluté était juste suffisante pour que les molécules dissoutes passent en moyenne autant de temps dans le voisinage les unes des autres qu'elles le feraient dans un volume correspondant de solvant pur, le rapport de dissymétrie serait exactement indépendant de la concentration. Cette dernière condition est la même que celle qui déterminerait la pente nulle de la courbe de pression osmotique. Si bien qu'en raisonnant ainsi on peut conclure que la pente à l'origine de la courbe rapport de dissymétrie-concentration sera inversement proportionnelle à la pente de la courbe de pression osmotique.

Nous avons maintenant examiné comment on peut caractériser l'influence des interférences sur la diffusion des grandes particules, comment on peut l'utiliser pour corriger le véritable angle de diffusion et comment de telles mesures, extrapolées pour une dilution infinie, peuvent donner des informations précises sur la taille et la forme des molécules dissoutes. Dans le paragraphe suivant nous étudierons quelques expériences récentes effectuées pour vérifier et appliquer cette méthode aux grandes molécules.

Expériences sur de grandes molécules. — Des expériences très probantes ont été récemment effectuées avec le virus de la mosaïque du tabac ([5]). Sur une même préparation de virus, soigneusement préparée et purifiée, des mesures de turbidité, de dissymétrie et de viscosité furent faites outre des micrographies électroniques. La figure 6 montre les résultats des mesures du rapport de dissymétrie pour différentes concentrations, à la fois dans une solution tampon et dans l'eau. Les deux courbes donnent par extrapolation une valeur de 0,94 pour le coefficient de dissymétrie (qui correspond au rapport de dissymétrie diminué d'une unité). Comme on sait bien que ce virus à une forme en bâtonnet, il est possible de trouver immédiatement sur le graphique du haut de la figure 5 la valeur de $R/\lambda = 0{,}67$ qui correspond à un rapport de dissymétrie de 1,94. La longueur d'onde de la lumière employée était 5 460 Å, mais dans l'eau celle-ci n'est plus que 4 090 Å. On en déduit pour la longueur du virus de la mosaïque du tabac 2 700 Å. Ceci représente justement la moyenne arithmétique des longueurs déterminées par les micrographies électroniques.

Il est intéressant de noter que le rapport de dissymétrie est approximativement indépendant de la concentration quand on emploie une solution tampon, car ceci a pour effet de diminuer les interactions soluté-soluté. Dans l'eau pure, cependant, les molécules de virus ont une charge ionique plus grande

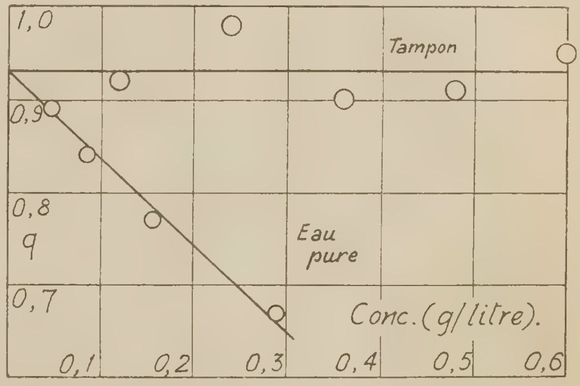


Fig. 6. — Variation du coefficient de dissymétrie en fonction de la concentration pour des solutions du virus de la mosaïque du tabac.

causant leur répulsion, ce qui, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, produit une diminution de la dissymétrie aux concentrations croissantes.

On a mesuré les turbidités des solutions de ce virus pour trois concentrations différentes. Lorsque l'on porte en fonction de la concentration la concentration divisée par la turbidité observée, on obtient une ligne droite dont l'ordonnée à l'origine est $15{,}1 \cdot 10^{-3}$. Le facteur de correction de turbidité pour le coefficient de dissymétrie intrinsèque de 0,94 est 2,08. La valeur de H pour ce système vaut $3{,}15 \cdot 10^{-6}$. L'emploi de ces figures pour évaluer Hc/τ aux dilutions infinies, donne immédiatement une valeur de 44 000 000 pour la moyenne en poids du poids moléculaire. Cette valeur est en accord, aux erreurs d'expérience près, avec les déterminations obtenues par microscopie électronique ou par d'autres méthodes.

P. P. Debye ([21]) a étudié la diffusion donnée par des solutions de caoutchouc et a appliqué avec succès

l'équation 9 pour les particules sphériques. Ce travail n'est pas encore publié si bien que l'on ne peut encore le discuter.

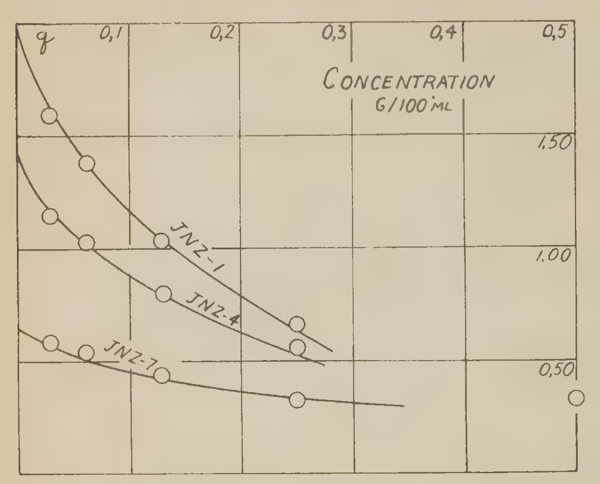


Fig. 7. — Variation du coefficient de dissymétrie en fonction de la concentration pour trois échantillons de polystyrolène dans la méthyléthylcétone.

Une vérification expérimentale directe de l'équation 10 pour des molécules repliées au hasard n'est pas possible, car on n'a trouvé aucune molécule de polymère qui ait justement des configurations en accord avec des formules de Guth et Mark [24] ou de Kuhn [25] à partir desquelles on a obtenu l'équation 10. Cependant la vérification des équations correspondant aux autres modèles nous permet de considérer comme correcte cette équation 10. En fait, les seules hypothèses faites dans le calcul étaient que les molécules n'étaient pas ramifiées et que le carré moyen de la distance entre les extrémités était proportionnel au poids moléculaire de la molécule.

Des expériences récentes [26] sur quelques échantillons de polystyrolène confirment les hypothèses précédentes et fournissent en même temps des informations précieuses sur la taille des molécules de polystyrolène en fonction de leur poids moléculaire et du pouvoir solvant du liquide dans lequel elles sont dissoutes. La figure 7 montre les résultats des mesures de dissymétrie de trois fractions de polystyrolène dans la méthyléthylcétone. La manière la plus commode d'évaluer le coefficient de dissymétrie limite, qu'on appelle le coefficient de dissymétrie intrinsèque, consiste à prendre comme variable l'inverse du coefficient de dissymétrie ($1/q$) comme le montre la figure 8. Le coefficient de dissymétrie q pour ces trois fractions, ainsi que la valeur de R obtenue par la figure 5, sont donnés dans la première partie du tableau 2. Connaissant le poids moléculaire, on peut calculer la valeur de M/R. Cette valeur est pratiquement constante, confirmant ainsi les hypothèses précédemment énoncées.

Tableau 1

Échantillon	Solvant	M	q	R		M/R
JNZ-7	Butanone-2	2 080 000	0,64	1350	1,82	1,14
JNZ-4	»	4 800 000	1,41	2100	3,30	1,08
JNZ-1	»	9 800 000	2,00	2770	4,10	1,27
RT-H	Toluène	4 000 000	1,59	2370	7,6	
»	Dichloroéthylène	»	1,64	2390	5,3	
»	Butanone	»	1,39	2100	2,3	0,91
»	Butanone + 15 % méthanol	»	1,19	1900	1,6	

On a dissous un échantillon différent de poids moléculaire 4 000 000 dans quatre liquides de pouvoirs solvants différents et on a mesuré la turbidité, la dissymétrie et la viscosité. Les résultats sont portés dans la figure 9 et dans la deuxième partie du tableau 1.

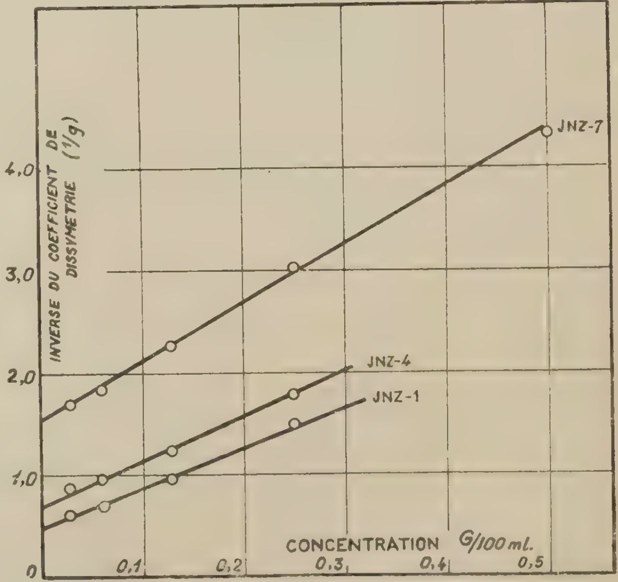


Fig. 8. — Courbes donnant l'inverse du coefficient de dissymétrie en fonction de la concentration pour des échantillons de polystyrolène.

Le comportement de q en fonction de la concen-

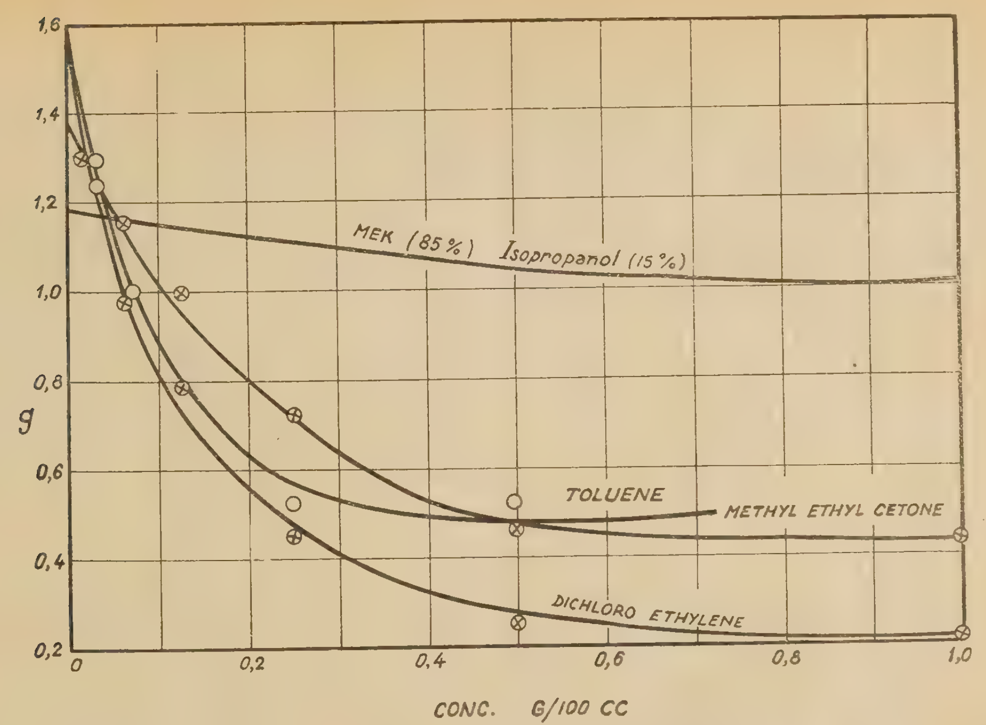


Fig. 9. — Variation du coefficient de dissymétrie en fonction de la concentration pour une fraction de polystyrolène dissoute dans des liquides de pouvoir solvant différent.

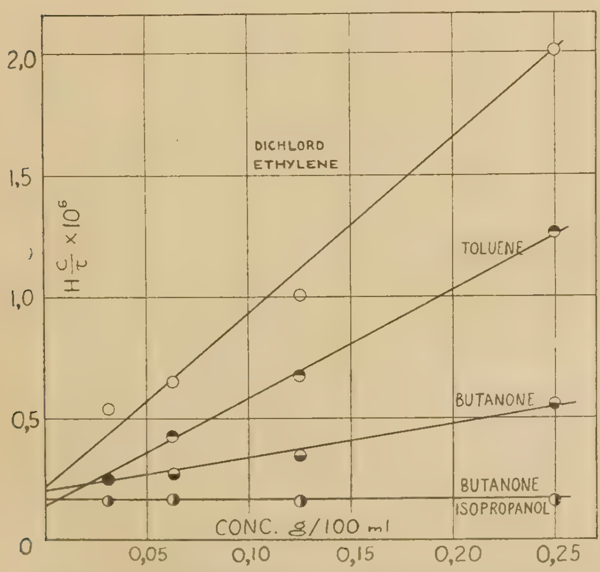


Fig. 10. — Courbes donnant les turbidités d'échantillons de polystyrolène dans quatre solvants différents.

tration est pour les différents solvants celui que l'on était en droit d'escompter, car le toluène et le dichloroéthylène sont de bons solvants, la butanone est un solvant moyen, et, additionnée de 15 % de méthanol, est à la limite des non-solvants.

Il est intéressant de remarquer que les valeurs de R diminuent au fur et à mesure que le solvant devient moins bon, mais pas suffisamment pour expliquer le changement par un facteur de 5 de la viscosité intrinsèque. Ce point a été discuté dans l'article original ([26]). Les écarts auraient pu être grands dans les mesures du poids moléculaire de l'échantillon RT-H dans les quatre différents solvants par suite de la grande variation des facteurs de correction nécessités pour les turbidités mesurées. Néanmoins, des résultats satisfaisants ont été obtenus comme le montre la figure 10. Les valeurs des poids moléculaires obtenues dans les quatre liquides s'étagent entre 3 100 000 et 4 900 000. On ne doit pas considérer ceci comme représentant la plus grande précision que l'on puisse obtenir, car les mesures ont été faites sans précautions spéciales.

Méthodes expérimentales. — Les mesures nécessitées pour les recherches de diffusion de lumière sont des mesures d'intensité absolue à 90° du faisceau incident et des mesures d'intensité relatives pour des

angles symétriques autour de 90°. De plus, la détermination à 1 % près de l'incrément d'indice de réfraction nécessite la mesure de la différence des indices de réfraction du solvant et de la solution à la sixième décimale près. L'appareil utilisé aux laboratoires de Cornell a été récemment décrit ([22]). Celui utilisé au Polytechnic Institute est décrit dans la référence ([23]). On a employé pour les mesures d'indices de réfraction un réfractomètre de Pulfrich à cuve divisée. Parmi les différents instruments qui ont été construits pour les mesures de turbidité, il semble que ceux qui peuvent donner la plus grande précision sont ceux qui sont basés sur l'emploi de tubes photomultiplicateurs.

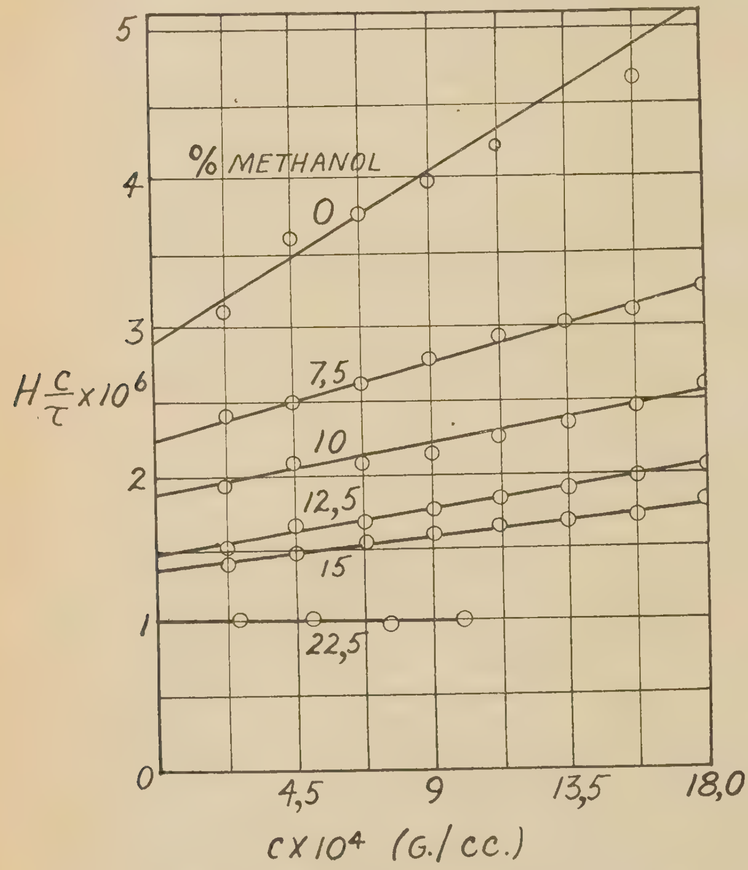


Fig. 11. — Courbes donnant la turbidité de solutions de polystyrolène dans des mélanges benzène-méthanol.

En ce qui concerne l'emploi de solvants mixtes, il faut noter que des précautions doivent être prises si les deux liquides n'ont pas le même pouvoir solvant. La raison en est que les molécules de polymère tendront à s'entourer des molécules du meilleur solvant et qu'ainsi, à moins que les deux liquides n'aient des indices de réfraction identiques, la densité optique au voisinage des molécules sera modifiée d'une manière dont on ne tient pas compte en effectuant les mesures d'indices de réfraction en bloc. La figure 11 montre très clairement cet effet pour un échantillon de polystyrolène dissous dans un mélange benzène méthanol ([2]). L'augmentation apparente du poids moléculaire est uniquement due à la cause que nous venons de signaler et l'on peut estimer quantitativement ce phénomène par une analyse assez simple ([27]). Il semble possible que des mesures de cet ordre puisse permettre l'évaluation de la solvation relative des molécules de polymère dans les solvants mixtes.

Dépolarisation de la lumière diffusée. — Deux éléments de volume dans une solution peuvent différer non seulement en densité et en concentration mais aussi par l'orientation de leurs molécules. Il faudrait donc tenir compte de cette fluctuation en orientation dans une étude complète de la diffusion. La contribution de cet effet à la diffusion globale est caractérisé par la dépolarisation de la lumière diffusée. Si bien qu'en mesurant cette dépolarisation on peut tenir compte de cet effet ([12], [1], [2], [12]). Des mesures récentes de la dépolarisation par des solutions de polymère ont montré que cet effet est négligeable, sauf dans le cas de molécules étirées comme celles d'acétates de cellulose de faibles poids moléculaires ([28]).

Le travail de Krishnan ([29]) a montré que des informations intéressantes pouvaient être obtenues par ces mesures de dépolarisation si on les effectuait avec des faisceaux incidents polarisés horizontalement et verticalement ainsi qu'avec des faisceaux de lumière non polarisée. De telles mesures ont été faites sur des solutions de polymère ([30], [31], [32], [33]) et des solutions de protéides ([34]) ; les résultats sont prometteurs mais indiquent la nécessité d'autres travaux théoriques.

Conclusion. — D'après cette revue des aspects théoriques et expérimentaux de la diffusion de la lumière par des solutions de grandes molécules, il est

clair qu'une nouvelle technique s'est introduite dans la science des colloïdes. En plus des recherches de poids moléculaire et de forme, ces méthodes optiques sont susceptibles d'apporter une contribution importante pour beaucoup d'autres problèmes comme ceux des associations moléculaires (35) et des changements dans les configurations moléculaires dus à des champs électriques et magnétiques imposés, et à des modifications des propriétés du solvant (26). Il est très possible que l'analyse complète de la variation avec l'angle de la lumière diffusée fournisse des informations détaillées sur la structure des macromolécules compactes. En considérant les possibilités de l'avenir, on peut espérer que les recherches sur la diffusion de la lumière par les grandes molécules nous apporteront autant que les rayons X ont apporté dans le domaine mille fois plus petit des atomes.

La connaissance, avant sa publication, du manuscrit du Professeur Debye (2) nous a aidé dans la rédaction de cette n te. L'auteur tient également à faire connaître la collaboration importante du Docteur Bruno Zimm pour une grande partie des sujets qui ont été passés en revue.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Debye. — *J. App. Physics*, **15**, 338 (1944).
(2) Debye. — *J. Phys. Chem.*, sous presse. L'essentiel de cette note fut donné en conférence le 25 novembre 1944 au Polytechnic Institute of Brooklyn.
(3) Putzeys et Brosteaux. — *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1314 (1935) ; *Med. Kon. VI. Acad. Wetensch.*, **1**, 3 (1941).
(4) Oster. — *Science*, **103**, 306 (1946).
(5) Oster, Doty et Zimm. — *J. Amer. Chem. Soc.*, sous presse.
(6) Klevens et Heller. — *Phys. Rev.*, **67**, 61 (1945).
(7) Heller et Quimfe. — *J. Phys. Chem.*, **46**, 765 (1942).
(8) Lamer et Barnes. — *J. Colloid Sci.*, **1**, 71 (1946).
(9) Strutt (Lord Rayleigh). — *Phil. Mag.*, **41**, 107, 274, 447 (1871).
(10) Einstein. — *Ann. Phys.*, **33**, 1275 (1910).
(11) Von Smoluchowski. — *Ann. Phys.*, **25**, 205 1908).
(12) Cabannes. — *La diffusion moléculaire de la Lumière*, Paris (1929).
(13) Zimm, Stein et Doty. — *Polymer Bull.*, **1**, 90 (1945).
(14) Doty, Zimm et Mark. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 144 (1944).
(15) Raman. — *Indian Jour. Phys.*, **2**, 1 (1927).
(16) Zimm et Doty. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 203 (1944).
(17) Waser, Badger et Schomaker. — *J. Chem. Phys.*, **14**, 2 (1946).
(18) Doty, Zimm et Mark. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 159 (1945).
(19) Mie. — *Ann. Phys.*, **4**, **25**, 377 (1908) ; voir aussi Debye, **30**, 57 (1907).
(20) Blumer. — *Z. Physik*, **32**, 119 (1925) ; **39**, 195 (1926).
(21) P. P. Debye. — *Thèse*, Cornell University 1944.
(22) P. P. Debye. — *J. App. Phys.*, **17**, 393 (1946).
(23) Stein et Doty. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 159 (1946)
(24) Guth et Mark. — *Monatsh*, **65**, 93 (1934).
(25) Kuhn. — *Kolloid-Z.*, **68**, 2 (1934).
(26) Doty, Affens et Zimm. — *Trans. Faraday Soc.*, sous presse.
(27) Debye, Ewart, McCartney et Roe. — *J. Chem. Phys.*, sous presse.
(28) Doty et Kaufman. — *J. Phys. Chem.*, **49**, 583 (1945).
(29) Krishnan (R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1A**, 212 (1934) ; **1A**, 717, 782 (1935) ; **3A**, 211 (1936) ; **5A**, 94, 305, 407, 409, 551 (1937) ; **7A**, 21, 91, 98 (1938).
(30) Lotmar. — *Helv. Chim. Acta*, **21**, 792, 953 (1938).
(31) Tsvetlov et Frisman. — *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, **47**, 550-3 (1945).
(32) Doty et Stein. — Résultats non publiés.
(33) Magat. — Résultats non publiés.
(34) Lontie. — *Med. Kon. VI. Acad. Wetensch.*, **11**, 5 (1944).
(35) Doty, Wagner et Signer. — *J. Phys. Chem.*, sous presse.

DISCUSSION

Grabar. — Comment expliquez-vous les différences observées dans les expériences faites avec le virus-protéide de la mosaïque du tabac dans l'eau et dans la solution tampon ? Plusieurs auteurs ont signalé des différences dans le degré d'association du virus suivant la méthode employée pour sa purification : l'association est plus grande dans les préparations obtenues par relargage (salting-out) que dans celles préparées par centrifugation à grande vitesse. Les phosphates de la solution tampon ne pourraient-ils pas jouer un rôle particulier dans cette association ?

I) Intervention de M. Magat sur l'ensemble des deux rapports précédents. — Permettez-moi de faire d'abord une remarque personnelle au sujet des priorités. M. R. Miller et moi-même avons déjà utilisé les mesures de gonflement pour la détermination de l'énergie interne des polymères, en 1943 (1), avant la publication de l'article de Flory et Rehner et longtemps avant Boyer. Etant donné qu'il est possible maintenant de se référer à ces documents qui ont été tenus secrets jusqu'à présent, j'ai tenu à préciser ce petit point d'histoire.

En ce qui concerne le calcul de la valeur de μ pour un mélange, je suis parfaitement d'accord avec M. Gee sur la forme correcte à donner à l'équation

$$\Delta H_m = V_1(\alpha_1 - \alpha_p)^2\varphi_1\varphi_p + V_2(\alpha_2 - \alpha_p)^2\varphi_2\varphi_p + \frac{V_1V_2}{\varphi_1V_1 + \varphi_2V_2}(\alpha_1 - \alpha_2)^2\varphi_1\varphi_2$$

où les V_i sont les volumes molaires, φ_i les volumes partiels, $\alpha = \sqrt{\frac{E}{V}}$ les densités d'énergie, les indices 1 et 2 se rapportant aux deux solvants et l'indice p au polymère. Mais il est peut-être intéressant de voir dans quelle mesure on peut utiliser la formule plus simple donnée par Scott et moi-même :

$$\Delta H_m = V_m(\alpha_m - \alpha_p)^2\varphi_p(1 - \varphi_p)$$

où

$$\alpha_m = \varphi_1\alpha_1 + \varphi_2\alpha_2$$

$$V_m = \frac{V_1V_2}{\varphi_1V_2 + \varphi_2V_1}.$$

D'autre part, il nous a paru intéressant de voir si la formule de Hildebrand qui a été dérivée pour les forces de dispersion, pouvait s'appliquer aux polymères polaires. Nous avons donc calculé les α_m et V_m pour la limite de précipitation du polybutadiène (polymère non polaire) et de l'acétate de cellulose (polymère polaire) par différents précipitants. Si notre formule est applicable, on doit trouver que α_m du mélange précipitant doit être identique pour différents couples solvant-précipitant. Le tableau I montre que c'est effectivement le cas, et, chose

frappante, l'écart entre les α_m pour l'acétate de cellulose est moindre que pour le polybutadiène.

TABLEAU I

Limites de précipitation d'acétate de cellulose et de polybutadiène

Acétate de cellulose			Précipitant	Polybutadiène		
CC/100 cc	V_m	α_m		CC/100 cc	V_m	α_m
12,21	80,2	9,45	Méthanol	24,5	72,7	10,27
25,3	80,1	9,49	Éthanol	31,0	79,5	10,06
33,0	80,6	9,48	*n*–Propanol	69,0	85,0	10,32
40,5	81,0	9,47	*n*–Butanol	91,0	90,6	10,10
–		—	Acétone	112,5	81,8	9,59

Acétate de cellulose d'après DOBRY, *J. Chim. Phys.*, 1938, 35, 387 (Sol. dans $CHCl_3$).

Polybutadiène d'après KOMAROV et SELIVANOVA, *Sintet. Kauchuk* (1936), 5, N. 10,7, Sol. dans C_6H_6.

On voit que tandis que le nombre de cc., de précipitant varie de 12 à 40,5 cc. pour l'acétate de cellulose et de 24 à 91 cc. pour le butadiène, les α_m correspondants ne varient que de 9,45 à 9,47 pour l'acétate de cellulose et de 10,06 à 10,32 pour le polybutadiène. L'acétone donne un écart appréciable, mais nous avons trouvé que c'était un phénomène courant et tenant à la valeur de α adoptée pour l'acétone, 9,89. Cette valeur a été calculée à partir de la chaleur d'évaporation et est manifestement trop faible.

Vu l'accord obtenu pour l'acétate de cellulose, nous avons calculé la distribution entre la solution et le coacervat d'une fraction de ce corps de poids moléculaire 100.000, en fonction de la quantité d'alcool ajoutée pour différents mélanges chloroforme-éthanol, et nous avons déjà comparé aux résultats de Mme DOBRY (2).

Pour simplifier, nous avons calculé les quantités d'alcool à ajouter pour obtenir la distribution observée. Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Distribution de l'acétate de cellulose entre la solution et le coacervat

φ'_p (coacervat)	φ_p (solution)	μ'	% d'alcool éthylique dans le mélange chloroforme-alcool	
			calc.	obs.
6,6	0,4	0,545	3,3	4,4
6,35	0,45	0,540	3,7	4,4
5,5	0,8	0,538	3.8	5,3
5.3	1,26	0,536	4,0	6,4
4.3	2,2	0,530	4,1	6,6

Valeurs observées d'après DOBRY, *J. Chim. Phys.*, 1938, 35, 387.

Valeurs calculées d'après la formule :

$$ln \frac{\varphi'_p}{\varphi_p} = m_i \left\{ 2\mu(\varphi'_p - \varphi_p) - ln \frac{1 - \varphi_p}{1 - \varphi'_p} \right\}.$$

On voit que l'accord est remarquablement bon, surtout si l'on considère qu'il n'y a pas un seul paramètre arbitraire, α de l'acétate de cellulose ayant été obtenu à partir des mesures de pression osmotique sur le même produit (10,9 à partir des données de Mme DOBRY, 10,98 à partir des données de BARTEVIES et MARK (3).

Il faut remarquer que si les valeurs absolues de cc. d'alcool à ajouter sont en très bon accord avec l'expérience, il y a un écart notable entre la quantité minimum et la quantité maximum. En effet, le calcul donne % d'éthanol variant de 3,3 à 4,4 (c'est-à-dire de 1,1 cc.), l'expérience indique 4,4 à 6,6, c'est-à-dire 2,2 cc. Ce désaccord est dû probablement au fait que nous avons supposé une fraction homogène de poids moléculaire 100.000, tandis qu'en réalité la distribution des poids moléculaires est relativement large.

Ces résultats satisfaisants obtenus par l'application de la loi de HILDEBRAND à des polymères polaires sont à rapprocher des résultats obtenus par G. JORIS (4) sur la solubilité de l'eau dans divers hydrocarbures, ils sont rassemblés dans la figure 1,

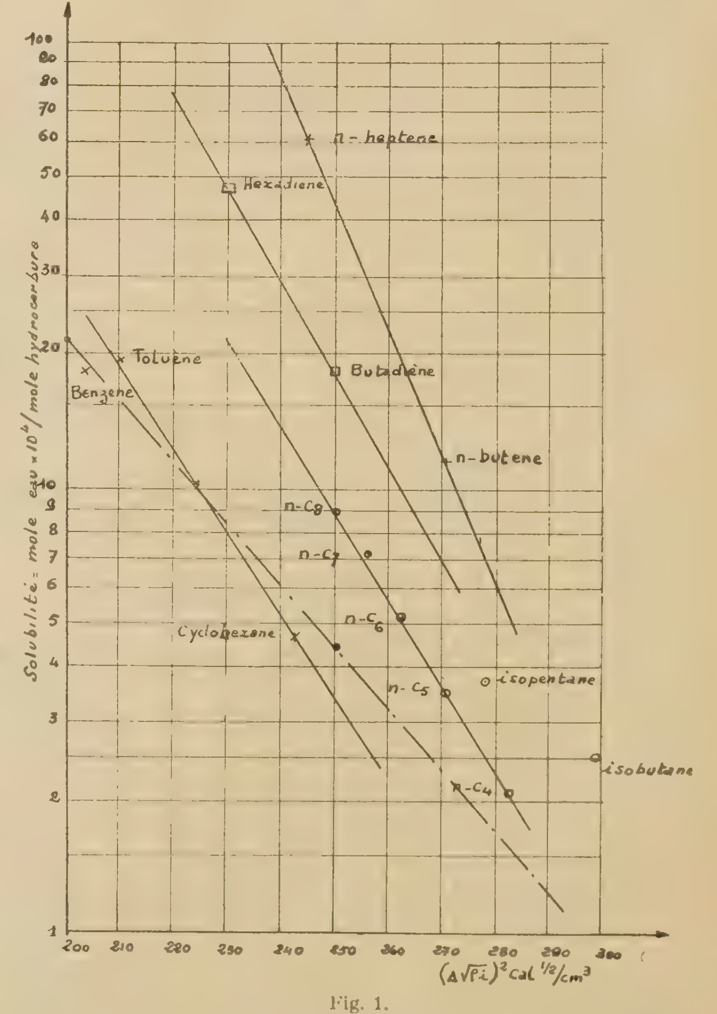


Fig. 1.

où on a porté en abscisse la chaleur de dissolution calculée à partir de la formule d'HILDEBRAND et en ordonnées la solubilité calculée *à priori* à partir de la théorie d'HILDEBRAND.

On voit que l'accord est remarquablement satisfaisant, car il s'agit d'un cas extrême, celui de la solubilité d'un corps très fortement polaire dans des solvants non polaires.

Nous sommes donc obligés de constater que le domaine d'application de la formule d'HILDEBRAND est beaucoup plus large que l'on ne le croit habituellement. Cette formule ne devient grossièrement fausse que quand on a affaire à des liaisons hydrogène. Ceci est moins étonnant que l'on est enclin à le penser, car LONDON ([5]) avait montré que, sauf pour l'ammoniaque et l'eau, la contribution des forces de dispersion à l'énergie d'attraction totale est beaucoup plus importante que celle des effets d'induction et d'orientation.

D'autre part, le bon accord que l'on obtient avec la formule pour les α_m des mélanges, proposée par SCOTT et moi-même, nous induit à penser que le phénomène de solvatation préférentielle n'est pas aussi important que l'on croit, en tout cas, pour les polymères non fortement polaires ; la situation est naturellement différente quand on considère les nitrocelluloses ou le caoutchouc du type Perbunan N.

Réponse à M. Grabar. — La réponse à la première question posée se trouve dans mon article. Le temps que l'on m'avait imparti ne m'a pas permis d'exposer ce point oralement. A la lumière de cette explication, on se rend compte que les différences des résultats de dissymétrie sont expliquées par des différences d'interaction des molécules du virus de la mosaïque du tabac dans les deux solvants. De plus l'extrapolation des données dans les deux cas, pour la même valeur de concentration null e, indique la même longueur moléculaire dans les deux solvants. Il ne semble donc pas, en conséquence, y avoir d'association dans le cas de la solution tamponnée. L'emploi de solutions diluées uniquement, et pas plus vieilles qu'un jour, minimise vraisemblablement les associations auxquelles M. GRABAR fait allusion. Le Dr OSTER a étudié les variations de turbidité résultant de la formation bien connue « liquide-cristal « qui se produit pour les plus fortes concentrations en virus de la mosaïque du tabac.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Rapport au Rubber Director Office.
(2) A. DOBRY. — *J. Chim. Phys.*, **35**, 387, 1938.
(3) A. BARTEVIES et MARK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1901, 1943.
(4) Communication privée, à paraître prochainement.
(5) F. F. LONDON et R. EISENSCHITZ. — *Z. S. Physik.*, **60**, 520 (1930).

VARIATION DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DE G.R.S. AVEC LA TEMPÉRATURE ET LE SOLVANT

Par Madame GAVORET et M. MAGAT

Laboratoire du Caoutchouc (Paris)

RÉSUMÉ

Les expériences effectuées sur un copolymère commercial dissous dans des solvants de qualité variable, montrent, d'après le degré de dépolarisation de la lumière polarisée, que l'asymétrie de la molécule diminue quand on passe d'un bon dans un mauvais solvant. A la limite de précipitation, la molécule devient entièrement sphérique et obéit en même temps à la loi d'Einstein de proportionalité à M $^{1/2}$. Cette variation de forme n'est pas accompagnée d'une variation correspondante de volume.

L'effet de la température a également été étudié et trouvé conforme à la théorie : il montre que dans un bon solvant la viscosité diminue à chaud, tandis que dans un mauvais solvant elle augmente.

D'après la viscosité intrinsèque dans différents mélanges de solvants, on voit que la chaleur de mélange ne constitue pas le seul facteur déterminant la viscosité. On est alors amené à envisager la superposition de deux mécanismes selon lesquels, d'une part, la molécule se comporterait comme une particule hydrodynamique dense et, d'autre part, la molécule drainerait le solvant à travers les interstices entre les sections des chaînes. Ces deux mécanismes pourraient jouer simultanément, seule leur importance relative serait variable.

Introduction. — Les premières observations sur la très haute viscosité des solutions de caoutchouc, datent de 1762 [1]. Depuis ce temps, la viscosité des solutions de hauts polymères a été le sujet de très nombreuses recherches, dues en particulier à l'école de STAUDINGER. Malgré cela, le nombre des mémoires dans lesquels on avait utilisé des fractions de poids moléculaire bien défini, et étudié systématiquement la transition d'un bon solvant à un mauvais, ainsi que l'influence de la température, est très réduit, ce qui rend pratiquement impossible tout contrôle des théories récentes de la viscosité [2].

Il nous a donc paru intéressant d'effectuer une série de mesures sur des fractions relativement homogènes, de poids moléculaire connu, et en faisant varier systématiquement la concentration, la température et la qualité du solvant.

On a fait varier cette dernière par addition à un bon solvant, (toluène et tétrachlorure de carbone), de quantités croissantes de « précipitant », (méthanol, éthanol, acétone).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Mesure de la viscosité. — La viscosité a été mesurée avec des viscosimètres d'Ostwald dont on a fait varier le diamètre de capillaire selon les concentrations des solutions utilisées. Celles-ci s'étendaient en effet, dans certains cas, de 25 *g*/1 à 0,15 *g*/1, ce qui entraînait de très fortes variations des viscosités relatives. Les différents viscosimètres ont été étalonnés pour chaque solvant et pour chaque mélange solvant-précipitant utilisé.

Les rapports t_m/t_0 (où t_m = temps d'écoulement du mélange et t_0 = temps d'écoulement du solvant pur) ont été calculés et une courbe unique moyenne valable pour tous les viscosimètres, a été construite pour chaque série de mélange et chaque température.

Solvants. — Les solvants utilisés, distillés au laboratoire, avaient les points d'ébullition suivants : toluène 110°-113°, tétrachlorure de carbone 76°, éthanol 78°5, méthanol 65°70°, acétone 64°-67°.

Il a, toutefois été constaté, que les échantillons d'éthanol provenant de deux distillations différentes n'étaient pas entièrement identiques quant à la viscosité et au pouvoir précipitant. Pour cette raison, il est malheureusement impossible de comparer entre elles les deux séries d'expériences :

1) celles effectuées sur les fractions N° X 3A, X 4A, VIII 7A, VIII 7B (voir tableau I), dissoutes dans le toluène et additionnées d'éthanol, et 2) celles effectuer sur la fraction N° XII 3 prise dans les mêmes conditions.

Polymères. — Le polymère utilisé était du G. R. S. (75 % butadiène, 25 % styrolène) commercial, entièrement soluble dans le toluène.

Après extraction à l'acétone, le polymère a été dissous dans le toluène et fractionné par précipitation à l'éthanol dans les conditions décrites par FLORY[3] en tenant compte des suggestions de SCOTT et MAGAT [4].

Sept à huit fractions ont été ainsi obtenues, leur viscosité intrinsèque a été déterminée dans le toluène et leur poids moléculaire déduit de la relation : poids moléculaire osmotique - viscosité intrinsèque, établie par Scott (5).

Les fractions utilisées avaient les poids moléculaires indiqués dans le tableau I.

Tableau I

Nº de la fraction	Poids moléculaires
X 3A	1.300.000
X 4A	600.000
VIII 7A	40.000
VIII 7B	29.000
XII 3	640.000

Les solutions additionnées d'anti-oxydant ont été conservées à l'obscurité pour éviter la dégradation.

Toutes les concentrations C sont exprimées en grammes par litre, et ont été déterminées par évaporation à sec dans le vide.

Les viscosités internes $\{\eta\}$ ont été calculées d'après la formule de Duclaux et Wollman (6) :

$$\{\eta\}_c = \frac{2,3 \log \eta_{rel}}{c}$$

où $\eta_{rel} = t_s/t_m$.

t_s = temps d'écoulement de la solution.

t_m = temps d'écoulement du mélange solvant-précipitant.

Les viscosités internes, extrapolées pour $C = 0$, déterminent la viscosité intrinsèque $[n] = \{\eta\}_0$.

Résultats

Effet de la concentration sur la viscosité interne. — Comme il fallait s'y attendre $\{\eta\}$ ne varie que peu avec la concentration. Joukov, Koumarov et Gribova (7) avaient trouvé, pour les solutions de polybutadiène polymérisé au sodium dans le benzène, que $\{\eta\}$ augmentait légèrement avec la concentration, en passant de 0,068 pour une concentration de 4,13 g/1, à 0 083 pour 36,9 g/1.

D'autre part, Philippoff (8) avait trouvé pour les solutions de polybutadiène polymérisé au sodium, dans le tétrachloréthane, une diminution de $\{\eta\}$ avec l'augmentation de la concentration.

D'après nos expériences, cette contradiction n'est qu'apparente, car le sens du phénomène dépend du poids moléculaire (fig. 1) : pour les bas poids moléculaires, et c'est de cela qu'il s'agit, dans le travail de Joukov et de ses collaborateurs, $\{\eta\}$ augmente avec la concentration, tandis que, pour les hauts poids moléculaires, $\{\eta\}$ décroît ; pour les poids moléculaires intermédiaires $\{\eta\}$ doit donc être indépendant de C, et ceci quel que soit le solvant.

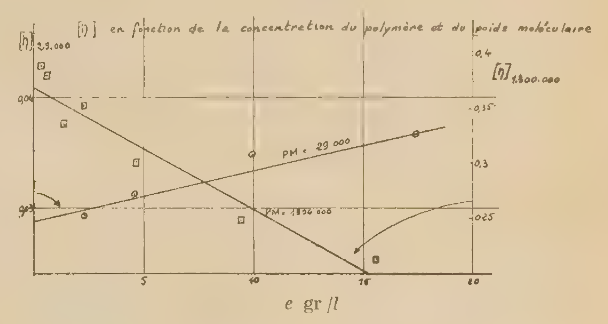


Fig. 1. — $\{\eta\}$ en fonction de la concentration du polymère et du poids moléculaire.

Effet de l'addition d'éthanol sur la viscosité intrinsèque. — L'effet de l'addition d'éthanol sur $[\eta]$ apparaît sur la figure 2. On voit que l'effet est très différent selon qu'il s'agit de hauts ou de bas poids moléculaires. Tandis que, pour les hauts poids moléculaires, $[\eta]$ ne varie que peu, après l'addition de faibles quantités d'alcool et décroît de plus en plus vite quand cette concentration augmente, pour les bas poids moléculaires, la décroissance est beaucoup plus faible et pratiquement linéaire.

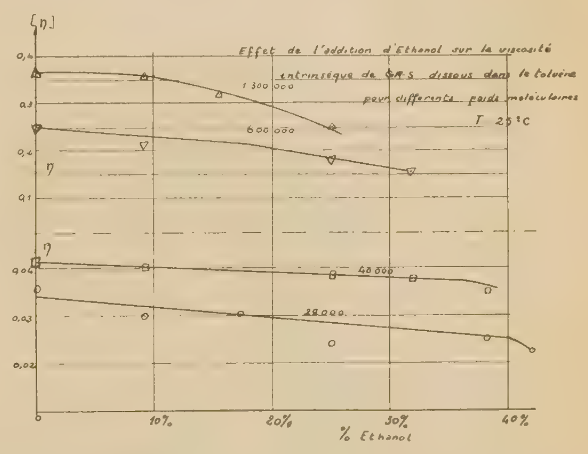


Fig. 2. — Effet de l'addition d'éthanol sur la viscosité intrinsèque de G. R. S. dissous dans le toluène pour différents poids moléculaires.

T = 298° K.

Après les premiers 10 %, l'addition d'une même quantité d'alcool produit une diminutuon de $[\eta]$ beaucoup plus importante pour les hauts poids moléculaires que pour les bas.

Si l'on porte maintenant le logarithme de $[\eta]$ en

fonction du logarithme du poids moléculaire conformément à la relation :

(1) $$[\eta] = KM^a$$

on trouve que la pente, qui définit l'exposant a,

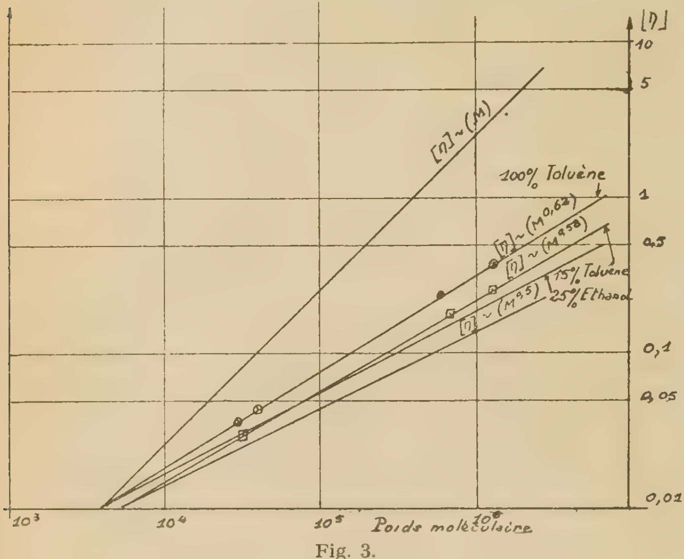


Fig. 3.

décroît avec l'addition d'éthanol, c'est-à-dire quand on passe d'un bon à un mauvais solvant. Mais cette décroissance est très lente (fig. 3). Quand on passe d'une solution de 100 % de toluène à une solution de 75 % de toluène-25 % éthanol, a passe de 0,62 à 0,58 ; à 31 % d'éthanol, la fraction de poids moléculaire 1.300.000 n'est plus soluble, mais pour les fractions de poids moléculaire inférieure, a tombe à 0,53. On peut donc supposer qu'à la limite, quand les polymères de bas poids moléculaire deivennent insolubles, on obtiendrait une loi de forme :

(2) $$[\eta] = KM^{0,5}$$

comme on doit s'y attendre pour le cas des particules sphériques.

Comme ces changements de $[\eta]$ sont réversibles, et vu l'ensemble de nos résultats, on peut donc dire que l'écart avec la loi de Staudinger :

(3) $$[\eta] = KM$$

pour les polymères à chaîne souple, ne peut être expliquée par l'existence de ramifications ou par d'autres hypothèses *ad hoc*, mais est due à l'interaction entre le polymère et le solvant.

Influence de la température sur la viscosité intrinsèque. — L'influence de la température sur $[\eta]$ a été étudiée par plusieurs auteurs, dont Abernethy (9), Busse et Karrer (10), Fikentscher et Mark (11), Busse (12), Dogadkin et Vinogradova (13), Staudinger et Fischer (14), Joukov, Komarov et Sokovnina (15).

Tous ces auteurs s'accordent à dire que cette influence est très faible et que, dans les bons solvants tout au moins, la viscosité décroît quand la température augmente.

Les résultats peuvent être représentés de manière satisfaisante par la relation :

[4] $$\text{Log}\,[\eta] = \frac{E^{\neq}_{[\eta]}}{2,3\,RT} + B$$

D'après la théorie des « vitesses absolues », B n'est pas entièrement indépendant de la température, mais est reliée à cette dernière par la relation :

(5) $$B = \log AT^s$$ (Ewell et Eyring (16))

Cependant, vu le domaine étroit des températures dans lequel cet effet peut être étudié (0° — 65°C), B peut être considéré comme une constante.

Nous avons étudié la variation de $[\eta]$ avec la température dans les mélanges : toluène-éthanol,

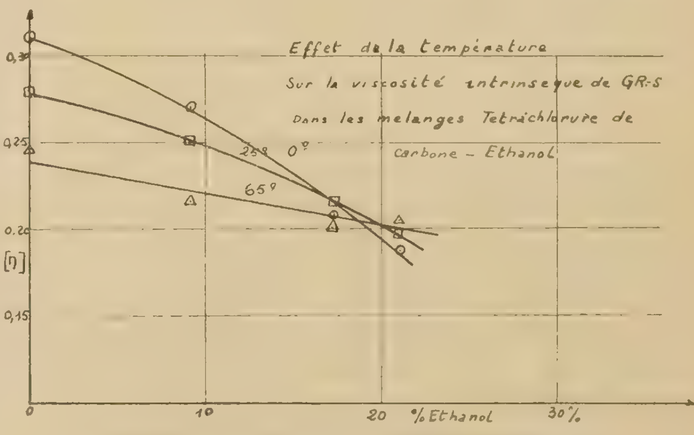


Fig. 4. — Effet de la température sur la viscosité intrinsèque de G. R. S. dans les mélanges tétrachlorure de carboneéthanol.

tétrachlorure de carbone-éthanol, à 0°, 25°, et 65°C. Nos résultats sont reproduits sur les figures 4 et 5. On voit que, dans de bons solvants, $[\eta]$ décroît quand la température augmente, comme il était prédit par Sadron (2), c'est-à-dire que la molécule se recroqueville sur elle-même, en passant d'une configuration

favorisée par l'interaction des atomes voisins de la chaîne du polymère, à une configuration plus arbitraire.

A l'aide de la formule (4), nous avons déduit une énergie d'activation de l'ordre de 600 cal. qui est à peu près la même dans le toluène et le tétrachlorure de carbone.

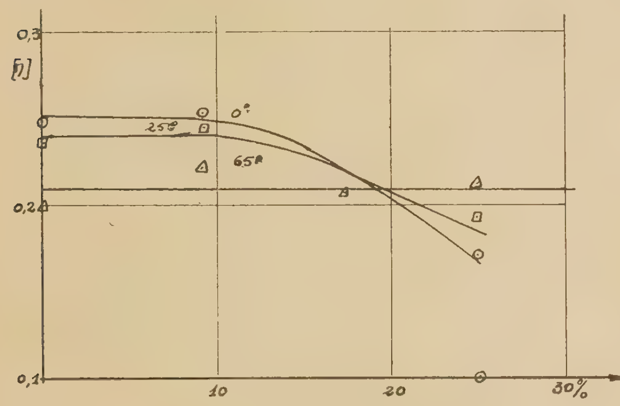


Fig. 5. — Effet de la température sur la viscosité intrinsèque dans les mélanges toluène-éthanol.

A partir des données d'Abernethy (9), on calcule pour le caoutchouc naturel dissous dans le benzène une chaleur d'activation de 510 cal. et à partir des données de Joukov, Komarov et Sokovnina (15), pour le polybutadiène polymérisé au sodium dans le benzène, 1.700 cal (*).

Quand on passe progressivement d'un bon solvant à un mauvais, la différence entre les [η], pour différentes températures, diminue d'abord pour s'inverser ensuite, c'est-à-dire que dans un mauvais solvant [η] est plus grand à haute température qu'à basse température. Dans la figure 6, nous avons porté l'énergie d'activation en fonction du % d'éthanol contenu dans la solution, qui change de signe pour environ 20 %.

Variation de [η] en fonction de la nature des mélanges solvant-précipitant. — Si nous voulons comparer l'effet de l'addition des différents précipitants aux différents solvants, on ne peut plus caractériser la « qualité » du solvant par le pourcentage, car elle dépendra de la nature du solvant et du précipitant. La seule grandeur qui nous permet de classer les mélanges est la valeur de μ correspondante. Rappelons que μ a été introduit par Huggins (17), comme grandeur caractérisant l'interaction entre le polymère et le solvant. μ peut être représenté sous la forme :

$$\mu = \gamma + \beta/RT \tag{5}$$

où γ = constante, dépendant seulement du polymère et que nous avons posée égale à 0,28 pour le G. R. S. (Scott, *loc. cit.*). β, dépend du solvant et du polymère et peut être représenté comme :

$$\beta = V_s[\alpha_s - \alpha_p]^2 \tag{6}$$

Les α dans cette dernière formule représentent la racine carrée de la densité d'énergie cohésive.

Pour les liquides purs, on peut estimer α par :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\lambda - RT}{V}} \tag{7}$$

où λ = chaleur d'évaporation et V = volume molaire du liquide, tous les deux à la température de l'expérience.

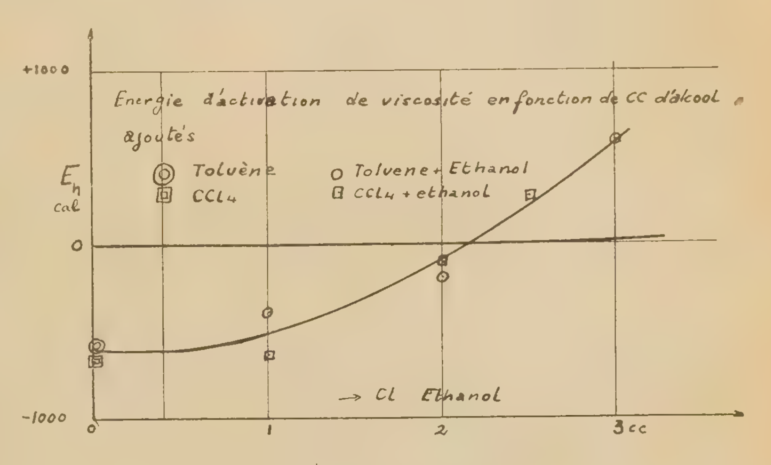


Fig. 6. — Énergie d'activation de viscosité en fonction de cc d'alcool ajoutés.

Pour les mélanges de deux liquides, Scott et Magat (*loc. cit.*) proposent :

$$\alpha_m = \varphi_1\alpha_1 + \varphi_2\alpha_2 \tag{8}$$

$$V_m = \frac{V_1V_2}{\varphi_1V_2 + \varphi_2V_1} \tag{9}$$

où α_1, α_2 sont les valeurs α des deux liquides, V_1, V_2

(*) (Ajouté aux épreuves) Cette valeur est voisine de celle adoptée par Sadron et Benoit pour les paraffines (1 000 cal.) On peut en conclure que, dans de « bons » solvants, le repliement de la molécule sur elle-même est régi par les forces intra-moléculaires.

leurs volumes molaires et φ_1, φ_2 les volumes partiels des liquides dans le mélange. Pour les solutions diluées en polymères on pose :

$$(10) \qquad \varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

Cette extension de la formule (5) au cas des mé-

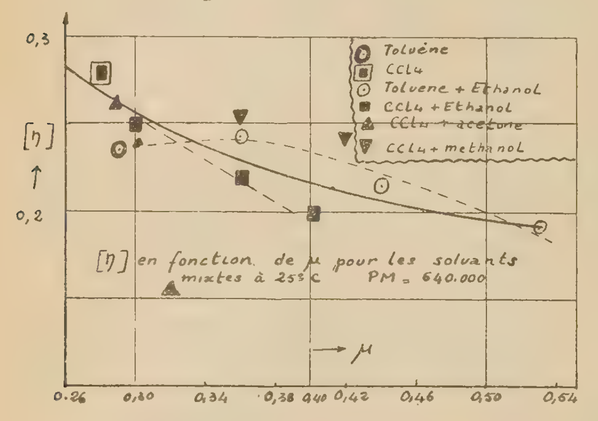


Fig. 7. — $[\eta]$ en fonction de μ pour les solutions mixtes à 25° C. PM = 640.000.

langes a été utilisée avec succès par Scott (*loc. cit.*).

Si nous portons maintenant les $[\eta[$ contre μ (fig. 7), on trouve que d'une manière générale $[\eta]$ décroît quand μ augmente, mais que $[\eta]$ ne dépend pas uniquement de μ, car pour différents mélanges possédant même valeur de μ, les valeurs de $[\eta]$ sont sensiblement différentes ; ceci a déjà été signalé par Alfrey, Justice et Nelson ([18]) pour le polystyrolène, et cela ressort d'une manière très frappante pour le polybutadiène dissous dans le benzène et l'éther éthylique ([19]) (fig. 8).

Dépolarisation de la lumière diffusée. — Récemment, Doty et ses collaborateurs ([20]) ont mesuré à l'aide de la diffusion de la lumière, le volume occupé par la molécule de polymère dans différents solvants. Ils ont constaté que la décroissance du volume au passage d'un bon à un mauvais solvant, était beaucoup plus faible que la variation de la viscosité intrinsèque correspondante et que, par conséquent, celle-ci ne peut être uniquement expliquée par un changement du volume partiel du polymère.

Il nous a donc paru intéressant de voir si un changement de la molécule, d'une solution à l'autre, n'arrivait pas à expliquer la variation de $[\eta]$. Dans ce but, nous avons examiné la dépolarisation de la lumière diffusée comme il a été proposé par Krishnan ([21]) et F. Perrin ([22]).

MM. Wurmser Tonnelat et Mlle Guinand, de l'Institut de Biologie Physico-Chimique, ont bien voulu mettre à notre disposition pour ces mesures l'appareil pour l'étude de la diffusion qu'ils sont en train de mettre au point, ce dont nous tenons à les remercier ici. Malheureusement, nous ne disposions pas d'un turbidimètre et ne pouvions donc pas corriger les dépolarisations obtenues, pour la contribution du solvant ; tous nos résultats ne possèdent donc qu'un caractère qualitatif.

Les mesures ont été effectuées par une méthode visuelle, sans contrôle de température et pour une diffusion sous 90° seulement. Comme source de lumière nous utilisons un arc à mercure de grande brillance, sans filtre. Pour éviter la diffusion par les grosses poussières, les liquides à faible pouvoir diffusant ont été centrifugés pendant 5 minutes à 2.000 tours.

Le tableau II donne les résultats obtenus pour le toluène et les mélanges toluène-éthanol.

On voit que notre valeur pour le toluène est légèrement supérieure à celle donnée par les autres auteurs, ce qui est probablement dû à la présence de

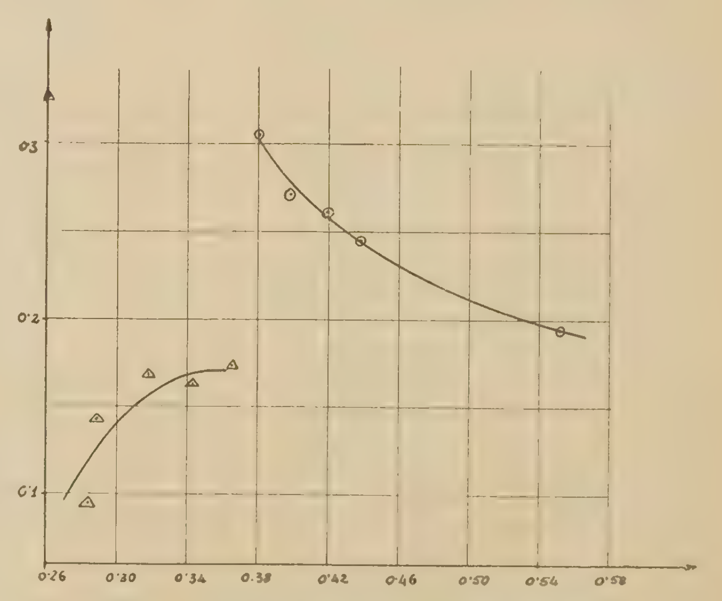


Fig. 8. — $[\eta]$ en fonction de μ pour des mélanges benzène-éthanol = ⊙ et éther-éthylique + éthanol △.

petites poussières non éliminées par centrifugation et qui ne pourraient l'être que par ultrafiltration.

Deux fractions, X 3A et VIII 7B, ont été examinées. Pour la fraction X 3A, nous avons déterminé la dépolarisation en fonction de la quantité d'éthanol

ajoutée en partant de deux solutions de concentrations différentes (6,25 $g/1$ et 2,75 $g/1$).

TABLEAU II

Dépolarisation de la lumière par le toluène et les mélanges toluène-éthanol

Liquide	ρ_u	ρ_v	ρ_h	Observateur
Toluène	0,480			CABANNES
	0,490	0,333	1,03	DOTY et KAUFMAN
	0,501	0,340	0,949	Nous
86,9 % toluène. 13,1 % éthanol.	0,415	0,269	0,957	Nous
66,7 % toluène. 33,3 % éthanol.	0,408	0,242	0,927	Nous

ρ_u = degré de dépolarisation de la lumière non polarisée,
ρ_v = degré de dépolarisation de la lumière polarisée verticalement.
ρ_h = degré de dépolarisation de la lumière polarisée horizontalement.

Comme la dépolarisation dépend dans une certaine mesure de la concentration, et comme celle-ci variait

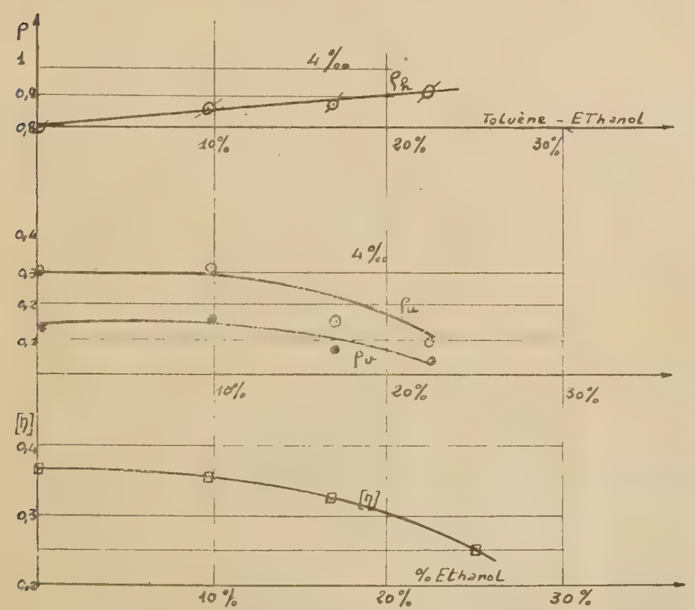


Fig. 9. — Dépolarisation de la lumière et viscosité intrinsèque des solutions de G. R. S. dans les mélanges toluène-éthanol.

$M = 18 \times 10^5$ $T = 298°$ K.

à cause de l'addition d'éthanol, les résultats pour les deux concentrations ont été interpolés pour 4 $g/1$. Les valeurs interpolées sont portées sur la figure 9 où, à titre de comparaison, nous avons aussi porté la viscosité intrinsèque pour les concentrations en éthanol correspondantes. On voit que tandis que ρ_h reste voisin de 1, tout en augmentant légèrement, les valeurs de ρ_u et ρ_v décroissent d'une manière très sensible et parallèlement aux viscosités. Ainsi ρ_v par exemple passe de 0,158 dans le toluène pur, à 0,058 à la limite de précipitation par l'éthanol, pour une solution à 4 ‰, et à 0,033 pour une solution à 4,8 ‰.

DOTY et KAUFMANN ([23]) indiquent que pour les cas où ρ_h est voisin de 1, la valeur de ρ_v donne une mesure de l'assymétrie de la molécule. Comme dans notre cas ρ_h reste toujours voisin de 1, nous pouvons conclure que la molécule du polymère devient de plus en plus isotrope c'est-à-dire sphérique, quand on ajoute des quantités croissantes de précipitant.

Pour la fraction VIII 7B (poids moléculaire 29.000), les dépolarisations ρ_u et ρ_v décroissent beaucoup plus lentement avec l'addition d'éthanol (voir fig. 10), ce qui est aussi le cas pour la viscosité.

On peut donc conclure de ce parallélisme entre $[\eta]$ et la dépolarisation, que le changement de la viscosité intrinsèque, au passage d'un bon à un mauvais solvant, est dû, au moins en partie, à un changement de forme de la molécule du haut polymère.

Supposons pour un instant qu'à la limite du mauvais solvant, la molécule soit entièrement sphérique, c'est-à-dire que la loi

$$[\eta] \sim M^{0,5}$$

soit valable (ce qui résulte de nos expériences) et que *toute* la variation de $[\eta]$, quand on passe à un bon solvant, soit due au changement de la forme de la molécule. Dans ce cas, l'écart entre la viscosité de la sphère et la viscosité observée permet de calculer le rapport des axes de l'ellipsoïde équivalent.

Pour la fraction X 3A, on calculerait d'après la loi en $M^{0,5}$ un $[\eta]_{lim}$ de 0,20 tandis que dans un bon solvant $[\eta] = 0,365$. PETERLIN ([24]) a calculé la contribution de l'ellipticité à $[\eta]$ d'une particule colloïdale en fonction du rapport des axes de l'ellipsoïde de révolution. En tenant compte d'un mouvement brownien complet, on trouve, d'après la figure 6 *a* de PETERLIN, que le passage de $[\eta]$ de 0,20 à 0,365 correspond à un rapport des axes : $b/a \sim 7$. Ce rapport peut être comparé avec celui évalué par KUHN ([25]) d'après des considérations théoriques pour une molécule en pelote, sans empêchement stérique ou barrière de potentiel. KUHN trouve :

$$b/a \sim 2,55 \quad \text{ou} \quad a:b:c \sim 6,2:3:1 :$$

selon qu'il considère un ellipsoïde de révolution ou non.

On voit que l'accord est assez satisfaisant. Remarquons de suite que notre résultat est très différent de celui obtenu par Passynski et Gatovskaja [26] qui ont trouvé par des mesures de diffusion : $b/a \backsim 120$ pour un polyisoprène d'un poids moléculaire de 830.000 et $b/a \backsim 65$ pour un polybutadiène d'un poids moléculaire de 73.000

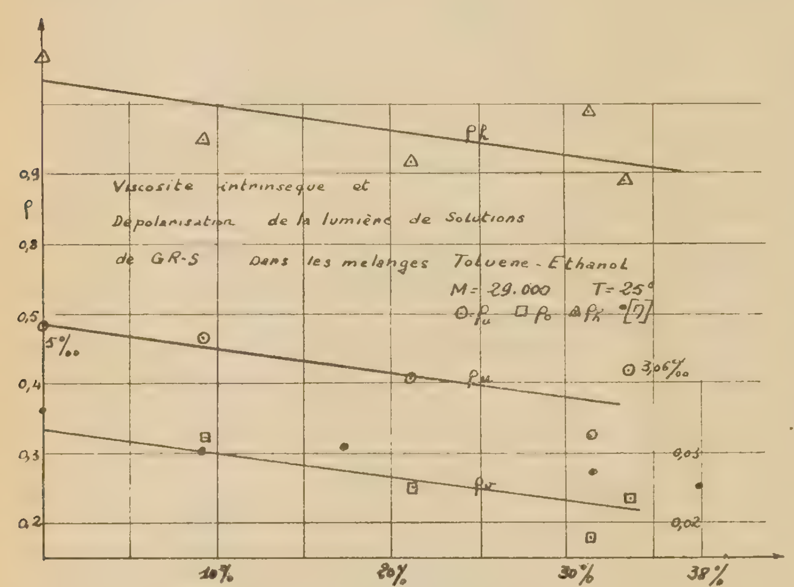


Fig. 10. — Viscosité intrinsèque et dépolarisation de la lumière de G. R. S. dans les mélanges toluène-éthanol.
M = 29.000 T = 25° ⊙ = ρ_{vi} □ = ρ_0.
△ = ρ_u. ● = $[\eta]$.

Discussion. — Si séduisante que paraisse la théorie ébauchée au paragraphe précédent, elle n'arrive pourtant pas à expliquer tous les faits observés et doit par conséquent être incomplète. En effet, comme nous l'avons déjà dit, la dépendance de $[\eta]$ de l'énergie d'interaction avec le solvant n'est pas une fonction identique pour tous les couples solvant-précipitant.

Ainsi par exemple, quand on ajoute de l'acétone au tétrachlorure de carbone, loin du point de précipitation tombe déjà, $[\eta]$ au-dessous de sa valeur dans le mélange toluène-éthanol, au point de précipitation même.

D'autre part, si nous comparons nos résultats sur l'effet de la température à ceux d'Alfrey et ses collaborateurs (*loc. cit.*), on trouve qu'il y a accord entre nos résultats dans le mélange toluène-éthanol et leurs résultats sur le polystyrolène dans le mélange méthyléthylcétone-heptane, où l'heptane sert de précipitant. En effet, dans ce cas, on trouve que $[\eta]$ est plus élevée à 20° qu'à 60° dans la méthyléthylcétone pure, et plus élevée à 60° qu'à 20° quand on ajoute beaucoup d'heptane.

Par contre, le comportement des solutions dans le mélange toluène-butanol est tout à fait différent, car ici, dès les premières gouttes de butanol, $[\eta]$ à 60° est supérieure à $[\eta]$ à 20°, l'écart croissant avec l'addition de butanol.

Alfrey et ses collaborateurs expliquent la différence de comportement entre ces deux séries de mélanges, par le fait que, tandis que l'α de l'heptane (7,43) est inférieure à l'α du polystyrolène (8,5), l'α du *n.* butanol (11,10) lui est supérieure.

Si cette explication était valable, nous devrions nous attendre, pour nos mélanges toluène-éthanol (α d'éthanol = 12,8), à un comportement analogue à celui du couple toluène-butanol, et différent du couple méthyléthylcétone-heptane. Or, comme nous l'avons déjà dit, c'est excatement l'inverse qui se produit.

Par conséquent, les difficultés que l'on rencontre ne sont pas simplement liées à notre incapacité de calculer correctement les interactions polymère-solvant, mais au fait que cette interaction n'est pas le seul facteur déterminant la déviation de $[\eta]$ de la valeur calculée par Einstein.

La seule autre explication que nous pouvons envisager est celle suggérée par Carter, Scott et Magat [27]. En effet, deux mécanismes peuvent être envisagés pour l'écoulement des solutions de hauts polymères : dans un premier mécanisme, on considère que la molécule en pelote peut être remplacée par une sphère ou un ellipsoïde équivalent, tout le frottement étant celui entre la surface de la particule et le liquide. Dans un deuxième mécanisme, on peut considérer que la particule n'est pas dense, mais contient des pores à travers lesquels le liquide peut s'écouler par un phénomène de drainage. Dans ce cas, le liquide réagit sur des segments de la molécule du polymère. Ce cas a été envisagé et calculé par Huggins, Kuhn, J. J. Hermans et autres.

Or, les deux mécanismes ne s'excluent pas nécessairement. Il est très possible que les deux soient

présents en même temps, leur contribution relative dépendant de la forme de la molécule, de son gonflement, de la viscosité du solvant etc...

Dans une discussion qui a eu lieu au Congrès de la Faraday Society, le Dr Gee a cité un travail non terminé de son regretté collègue Orr, selon lequel environ la moitié seulement du volume global occupé par la molécule était effectivement prise par la chaîne même du polymère, le reste étant disponible pour les molécules du solvant. D'autre part, dans la même discussion le Dr Eirich a signalé que, d'après ses expériences, l'effet de drainage apparaît pour des sphères macroscopiques quand la porosité atteint environ la moitié du volume.

Quoiqu'il soit hasardeux de tirer des conclusions sur les phénomènes moléculaires à partir d'observations macroscopiques, il n'est pas interdit de penser que, pour les hauts polymères, on se trouve donc dans un domaine où de petits changements de porosité peuvent sensiblement influencer la contribution relative du drainage, c'est-à-dire affecter la viscosité intrinsèque.

Conclusion. — La viscosité des solutions de G. R. S. a été mesurée à 0°, 25° et 65°, dans les mélanges : toluène-éthanol, tétrachlorure de carbone-éthanol, tétrachlorure de carbone-méthanol, tétrachlorure de carbone-acétone pour des fractions de poids moléculaire différentes.

La dépolarisation de la lumière par certaines de ces solutions a été déterminée et la relation entre la forme de la molécule et $[\eta]$ a été discutée.

Nous devons remercier Mlle Joly et M. Landler pour leur aide efficace dans les nombreuses mesures nécessitées, et Mlle Lacau, pour la préparation des fractions utilisées.

Nous remercions en outre le Bureau Scientifique de l'Armée de la subvention accordée pour cette recherche et de la permission accordée pour la publier.

DISCUSSION

Intervention de Mme Dobry. — Il me semble qu'on ne peut pas faire des calculs rigoureux en se basant sur la valeur moyenne des propriétés du liquide, car chaque molécule dissoute adsorbe préférentiellement le solvant et repousse le précipitant. La couche adsorbée est monomoléculaire, comme je l'ai montré dans un mémoire paru dans le *Journal de Chimie-Physique* (35, 20, 1938). On peut s'en rendre compte d'une façon encore plus simple en précipitant le haut polymère sous forme d'un coacervat. La composition du liquide dans le coacervat est tout à fait différente de celle du liquide en équilibre. Par exemple, pour le polystyrolène coacervé par un mélange de tétrachlorure de carbone et d'alcool on a :

dans le coacervat	14,5 %	d'alcool
dans le liquide en équilibre.	27,0 %	»

(pour un coacervat contenant 20 % de polystyrolène). On voit que l'adsorption préférentielle ne dépend pas de l'interaction des groupes polaires du haut polymère et du solvant adsorbé.

D'après la théorie, seule la valeur de μ du liquide global détermine le seuil de précipitation. Or, il me semble que la concentration du haut polymère est aussi un facteur important. En effet, plus la concentration est élevée, plus la quantité absorbée du solvant est grande et plus la composition du liquide intermicellaire diffère de la composition du liquide global L'expérience doit décider si c'est le μ du liquide intermicellaire ou du liquide global qui détermine le seuil de la précipitation et la théorie doit tenir compte du résultat obtenu.

Néanmoins, je crois que le mode de calcul donné par M. Magat conserve toute sa valeur pratique, puisque la précipitation s'effectue généralement dans des solutions diluées et la correction à apporter doit être dans ce cas de second ordre.

Il se peut aussi que l'accord parfait qui existe entre les limites expérimentales et calculées de coacervation de l'acétate de cellulose résulte du fait que dans ce cas *il n'y a pas* d'adsorption préférentielle. En effet, le chloroforme et l'alcool pris séparément ne sont pas des solvants de l'acétate de cellulose ; l'expérience montre que la composition du liquide dans le coacervat est la même que celle du liquide en équilibre. (Voir *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **22**, 81, 1940.)

Réponse de M. Magat. — Je crois que l'évidence en faveur d'une solvatation préférentielle s'accumule. Depuis le Congrès, est paru un mémoire de Ewart, Roe, Debye et McCartney [28], qui donne aussi des indications très précises à ce sujet.

Dans les cas où une telle absorption préférentielle existe, il faut évidemment remplacer notre formule par celle, plus correcte, donnée par Gee, pour un système ternaire. Malheureusement, les calculs deviennent alors très compliqués.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Herrisant et Macquer. — *C. R.*, 1761-1763.
(2) P. Ex. Sadron. — *J. de Chimie Phys.*, à paraître. Conférence Soc. Chimie Phys., 10.4.46.
(3) P. J. Flory. — *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 372, 1943.
(4) R. L. Scott et M. Magat. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 172 (1945).
(5) R. S. Scott. — *Thèse*, Princeton (1944).
(6) J. Duclaux et E. Wollman. — *C. R.*, **158**, 1580 (1911).
(7) I. I. Joukov, V. A. Koumarov et E. I. Gribova. — *Kolloid J.* (U. R. S. S.), **2**, 113 (1936).
(8) W. Philippoff. — *Kautschuk*, **13**, 149 (1937).
(9) Abernethy. — *India Rubber*, J., **70**, 775 (1925).
(10) Busse et Karrer. — *Kolloid Z.*, **65**, 211 (1933).
(11) H. Fikentscher et H. Mark. — *Kolloid Z.*, **49**, 135 (1929)
(12) W. F. Busse. — *J. Phys. Chem.*, **36**, 2862 (1932).
(13) B. Dogadkin et M. Vinogradova. — *Kolloid J.* (U. R. S. S.), **3**, 129 (1937).
(14) H. Staudinger et K. Fischer. — *J. Prakt. Chem.*, **157**, 158 (1941).
(15) I. I. Joukov, V. A. Koumarov et V. N. Sokovnina. — *Koll. J.* (U. R. S. S.), **1**, 5 (1935).
(16) R. H. Ewell et H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, **5**, 726 (1937).
(17) M. L. Huggins. — *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942) ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942).

(18) T. Alfrey, J. D. Justice et S. J. Nelson. — *Trans. Far. Soc.*, à paraître (1946).
(19) V. A. Komarov et E. I. Gribova. — *Sintet. Kautschuk K.* **5**, N. 11, 9 (1936).
(20) P. M. Doty, W. A. Affens et B. H. Zimm. — *Trans. Far. Soc.*, à paraître.
(21) R. S. Krishnan. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **7A**, 21, 91 (1938).
(22) F. Perrin. — *J. Chimie Physique*, **36**, 234 (1939).
(23) P. Doty et Kaufmann. — *J. Phys. Chem.* **49**, 583 (1945).
(24) A. Peterlin. — *Z. Phys.*, III, 232 (1938).
(25) W. Kuhn. — *Koll.*, **68**, 2 (1934).
(26) A. G. Passynski et T. V. Gatovskaja. — *Nature*, **157**, 118 (1946).
(27) W. C. Carter, R. L. Scott et M. Magat. — *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1480 (1946).
(28) R. M. Ewart, C. P. Roe, P. Debye et J. K. Mc Cartney. — *J. Chem. Phys.*, **14**, 687 (1946).

THÉORIE DE LA HAUTE ÉLASTICITÉ

Par Maurice L. HUGGINS

Communication n° 1119 des Kodak Research Laboratories, Rochester, N. Y., U. S. A.

1. **Introduction.** — Depuis plusieurs années, on a reconnu que le phénomène de l'élasticité du type caoutchouc était principalement relié aux mouvements d'origine thermique des atomes constituants, plutôt qu'aux forces d'attraction mutuelles de ceux-ci, c'est-à-dire au changement d'entropie plutôt qu'au changement d'énergie qui se produit quand on étire l'échantillon. En 1932 Meyer, von Susich et Valko (1) ont émis l'hypothèse que la diminution d'entropie au cours de l'étirement résultait d'un commencement d'orientation préférentielle autour des simples liaisons dans les chaînes hydrocarbonées du caoutchouc.

De nombreux essais ont été fait depuis pour formuler cette conception sur une base plus quantitative. Kuhn (2), Guth et Mark (3), Wall (4) et d'autres ont relié le changement d'entropie correspondant à l'étirement d'un échantillon de caoutchouc brut, au changement moyen d'entropie associé à l'allongement de simples molécules en chaînes, à forme déterminée par les lois de probabilité (*), en supposant que celles-ci soient indépendantes les unes des autres. Flory et Rehner (5), James et Guth (6) et Wall (7) ont raisonné sur un modèle réticulaire, ce qui est, tout au moins pour le caoutchouc vulcanisé, certainement plus près de la réalité.

On peut élever certaines objections à tous ces calculs. Ils conduisent par exemple à une relation de proportionnalité inverse entre les modules élastiques et le poids moléculaire moyen de la chaîne, ou le poids moléculaire moyen de la portion du réseau compris entre deux ponts. Il est difficile de voir pourquoi la distribution plus ou moins au hasard des orientations autour d'une liaison dans la structure doit dépendre du poids moléculaire, sauf pour les liaisons qui sont très voisines des extrémités de la molécule ou d'un pont du réseau.

Une autre difficulté provient du fait que ces théories négligent l'influence des chaînes voisines sur un petit segment de chaîne capable de deux orientations ou plus. Il semble raisonnable de considérer que ces chaînes voisines sont plus importantes pour déterminer l'orientation d'un segment donné de la chaîne qu'une traction indirecte le long de la chaîne statistique, entre deux ponts éloignés.

Dans ces calculs il n'est pas facile de prendre en considération l'influence des différences d'énergie qui doivent exister entre les différentes orientations autour d'une liaison ; il est, de plus, difficile de relier les propriétés élastiques au nombre, aux dimensions et aux autres caractéristiques des systèmes individuels qui bâtissent la structure et donc à la composition chimique de l'échantillon étudié.

2. **Un nouveau mode d'approche théorique** (8). — Sans mettre en question l'exactitude de la représentation réticulaire de nombreux matériaux du type caoutchouc, il semble avantageux d'attirer l'attention sur les réarrangements individuels afin de relier les propriétés moyennes des systèmes élémentaires susceptibles d'être réarrangés (constitués par les petits segments des chaînes capables de deux orientations ou plus) aux propriétés globales de l'échantillon Nous pouvons en effet faire l'approximation suivante, que la distribution en orientation de chaque système élémentaire est déterminée plus par son entourage immédiat que par la traction existant le long des chaînes entre deux ponts. Pour pouvoir raisonner sur ce modèle sans complications excessives, nous supposerons que tous les systèmes élémentaires sont semblables, à la seule exception qu'un tiers de ceux-ci (tout au moins initialement) est placé de telle manière que le changement d'orientation se résolve en un déplacement dans la direction de la force de traction, et que les deux autres tiers se répartissent de manière que les déplacements produits s'effectuent suivant les deux directions perpendiculaires à cette force de traction. Egalement dans un but de simplification,

(*) Par abréviation, nous traduirons dorénavant « kinked-chain », dont le sens est donné par l'expression ci-dessus, par chaîne statistique. (Note du traducteur).

nous poserons que chacun de ces systèmes n'est capable que de deux orientations. Pour le moment nous supposons une distribution régulière entre les deux états d'orientation différente. (L'introduction, dans la théorie, d'une barrière de potentiel entre ces deux états d'orientation, ne présenterait pas de difficultés ; elle conduirait sans doute à des conclusions intéressantes pour l'interprétation de l'hystérésis.) Les variables que nous considérerons seront la température, le nombre de systèmes élémentaires réarrangeables, leur surface transversale (perpendiculaire à la direction du déplacement), la longueur du déplacement au cours du réarrangement, et la différence d'énergie (en l'absence de forces de traction) entre les deux états possibles.

Pour des modèles ainsi constitués, on établit facilement les équations reliant la tension à la distribution moyenne entre les deux états possibles, ainsi que celles reliant cette distribution à l'entropie globale et ainsi aux forces s'opposant à l'extension. Nous allons esquisser maintenant le raisonnement mathématique en précisant les résultats, dans certains cas spéciaux, par des équations et des graphiques.

3. **Fondements mathématiques.** — Le module d'élasticité (G) est relié au volume (V), à l'extension ($\gamma = \Delta L/L_0$) et à la variation d'énergie libre (F) avec l'extension par la formule :

$$G = \frac{1}{V\gamma}\frac{dF}{d\gamma} = \frac{1}{V\gamma}\left(\frac{dH}{d\gamma} - T\frac{dS}{d\gamma}\right).$$

S'il n'existe pas de différences d'énergie entre les deux états du système élémentaire réarrangeable, la capacité calorifique (H) est indépendante de l'extension. Pour les modèles que nous considérerons ici, l'entropie (S) des systèmes réarrangeables est reliée aux probabilités (Px, Py, Pz) suivant lesquelles chacun est dans l'état d'orientation qui permet, pour la coordonnée considérée (x, y, z), la plus grande extension, par l'équation :

$$\begin{aligned} S = S_x + S_y + S_z = &- kN_x \text{ Log } [2p_x^{p_x}(1 - p_x)^{1-p_x}] \\ &- kN_y \text{ Log } [2p_y^{p_y}(1 - p_y)^{1-p_y}] \\ &- kN_z \text{ Log } [2p_z^{p_z}(1 - p_z)^{1-p_z}]. \end{aligned}$$

Dans cette équation, k est la constante de Maxwell-Boltzmann et Nx, Ny et Nz sont les nombres des systèmes correspondant à chacun des trois types.

En moyenne, chaque déplacement d'un système x provoque le déplacement d'un cylindre de section a_x et de longueur $L_x/4$, d'une longueur d_x. Le nombre total de tels systèmes se déplaçant pour une variation infiniment petite de la probabilité, est $N_x dp_x$. Le déplacement moyen de chaque unité de volume correspondant est $dL_x/4$. Nous obtenons ainsi l'équation :

$$\frac{VdL_x}{4} = \frac{L_x a_x}{4} d_x N_x dp_x$$

avec des équations analogues pour les directions y et z.

En supposant que l'échantillon soit incompressible :

(4) $$V = L_x L_y L_z = L_0^3 = \text{constante}.$$

Si l'on se donne des expressions reliant les Nx, Ny, Nz, a_x, a_y, a_z, d_x, d_y, d_z à l'extension, les équations précédentes suffisent pour déterminer l'allure de la courbe tension-déformation. Il est cependant difficile de déterminer *à priori* les hypothèses à faire pour ces relations. Il est néanmoins instructif d'en faire quelques-unes, simples, et d'en déduire les relations mathématiques et graphiques correspondantes.

4. **Modèle I.** — Le plus simple consiste à prendre N_x, a_x, d_x, etc., constant et indépendant de l'extension γ, et nous considérerons tout d'abord les résultats que l'on obtient en partant de cette hypothèse, bien qu'il soit tout à fait improbable de compter sur une telle constance dans les matériaux réels.

L'équation tension-déformation obtenue pour ce modèle hypothétique est :

(5) $$\sigma = \frac{KT}{v(1+\gamma)} \text{Log}\left[\frac{[1+2k\text{Log}(1+\gamma)][1+k\text{Log}(1+\gamma)]}{[1-2k\text{Log}(1+\gamma)][1-k\text{Log}(1+\gamma)]}\right]$$

dans laquelle

(6) $$K = \frac{3}{v\nu}$$

(7) $$v = a_x d_x = a_y d_y = a_z d_z$$

(8) $$\nu = N/V$$

ν = nombre de chaînes par unité de volume

et

(9) $$N_x = N_y = N_z = N/3.$$

Le module d'élasticité initial, défini par l'équation,

(10) $$G_0 = \left(\frac{d\sigma}{d\gamma}\right)_{\gamma=0}$$

est

(11) $$G_0 = \frac{18kT}{v^2\nu}.$$

Comme pour des calculs théoriques antérieurs, le module initial est ainsi directement proportionnel à la température absolue (T). Il est également inversement proportionnel au nombre ν de systèmes par unité de volume. Ceci semble plus vraisemblable que la proportionnalité inverse avec le poids moléculaire, qui découlait des théories précédentes. La propor-

tionnalité inverse avec le carré de v, produit de la section transversale du système se déplaçant par la distance de déplacement, ne semble pas avoir d'équivalent dans les équations obtenues primitivement.

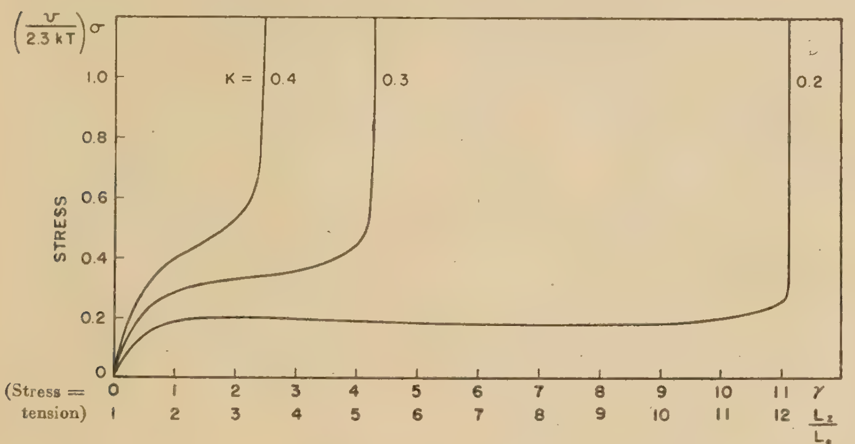


Fig. 1. — Courbes tension-déformation pour le modèle 1.

La figure 1 donne quelques-unes de ces courbes tension-déformation relatives à ce modèle. Certaines d'entre elles montrent une analogie très grande avec les courbes expérimentales.

Elles présentent tout d'abord une région où s'applique la loi de HOOKE, puis une région de pente plus faible et enfin une montée brutale vers les tensions infinies.

La valeur limite de la déformation, valeur de γ pour laquelle la tension devient infinie, est, pour ce modèle :

$$(12) \qquad \gamma_\infty = \exp\left(\frac{v\nu}{6}\right) - 1 = \exp\left(\frac{1}{2K}\right) - 1.$$

Plus le nombre de systèmes réarrangeables (ν) par unité de volume et plus le déplacement moyen (v) par réarrangement sont grands et plus l'extension limite (γ_∞) est grande.

Cette extension limite est évidemment atteinte lorsque tous les systèmes réarrangeables sont dans l'état d'orientation favorisé par la force de traction. Dans le cas de molécules en chaînes statistiques, chaque chaîne se développe dans la direction de la force appliquée autant que les rotations autour des simples liaisons de la chaîne le permettent.

Il existe un point pour lequel les courbes de la figure 1 ne concordent pas avec les courbes expérimentales. Comme JAMES et GUTH (6) l'ont fait remarquer la pente pour des extensions moyennes est généralement le tiers de la pente initiale, ce fait étant vérifié pour un grand nombre de matériaux du type caoutchouc. Au contraire les courbes théoriques du modèle I montrent que la valeur du rapport de ces pentes dépend fortement de la grandeur de K, et peut même devenir négative pour des valeurs de K faibles. Ceci provient sans aucun doute du caractère incomplet de notre modèle.

5. **Modèle II.** — Une hypothèse simple conduisant à des courbes tension-déformation ayant des pentes dans leur partie intermédiaire voisines du tiers de la pente initiale consiste à supposer que les déplacements en volume ($v_x = a_x d_x$, etc.) des trois types de systèmes se modifient avec l'extension en accord avec les équations suivantes :

$$(13) \qquad v_z = v_0\left(\frac{L_z}{L_0}\right)^3 = v_0(1+\gamma)^3.$$

$$(14) \qquad v_x = v_y = v_0\left(\frac{L_x}{L_0}\right)^2 = v_0(1+\gamma)^{-1}.$$

Comme pour le modèle I nous supposons que le nombre de systèmes réarrangeables est indépendant de l'extension (équation 8).

Les équations (13) et (14) seraient également valables dans le cas ou les longueurs de déplacement (d_x, d_y, d_z) dépendraient seules de l'extension suivant des équations analogues, avec les sections transversales (a_x, a_y, a_z) constantes, ou vice-versa. Bien que vraisemblables, il n'existe pas de justification théorique évidente de ces relations supposées.

Nous appellerons ce modèle : le modèle II. L'équation tension-déformation qu'on en déduit est :

$$(15) \qquad \sigma = \frac{KT}{v}\left[\mathrm{Log}\left(\frac{1+k\gamma}{1-k\gamma}\right) + (1+\gamma)^{-3}\,\mathrm{Log}\left[\frac{1+k[1-(1+\gamma)^{-2}]}{1-k[1-(1-\gamma)^{-2}]}\right]\right].$$

Le module initial est encore donné par l'équation 11. L'extension maximum est :

$$(16) \qquad \gamma_\infty = \frac{v\nu}{3} = \frac{1}{K}.$$

La figure 2 montre des courbes tension-déformation correspondant à ce modèle, pour trois valeurs de K, ainsi qu'une courbe expérimentale typique pour un

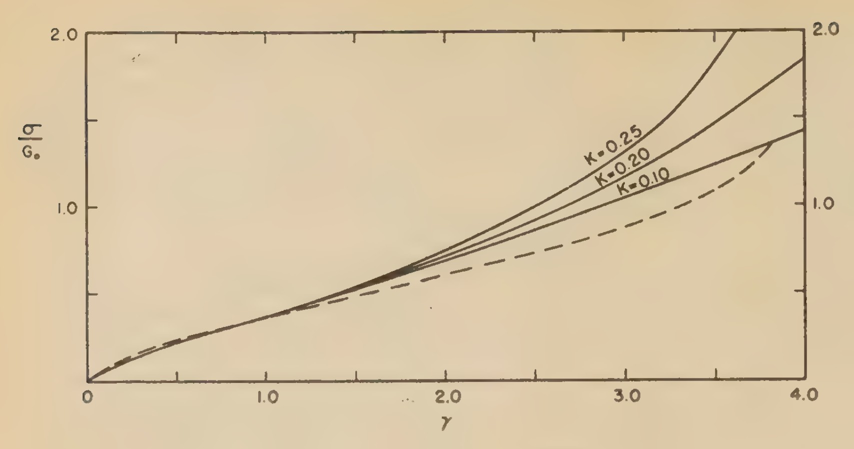


Fig. 2. — Courbes tension-déformation pour le modèle II, ainsi qu'une courbe expérimentale (en pointillé) pour un échantillon de caoutchouc vulcanisé.

échantillon de caoutchouc vulcanisé, obtenue par Anthony, Gaston et Guth (9).

On peut remarquer ici qu'indépendamment d'autres sources d'inexactitudes, on ne doit pas s'attendre à une bonne concordance entre les courbes déduites de cette théorie et les courbes expérimentales, pour les fortes extensions, car nous n'avons pas (jusqu'à présent) pris en considération les changements d'entropie et d'énergie associés à la cristallisation et à l'orientation parallèle des chaînes voisines. De plus, il se produit, pour certaines substances, un écoulement plastique dont nous ne tenons pas compte, et qui est également important pour de grandes extensions.

6. **Modèle III.** — Dans le caoutchouc et dans d'autres substances analogues, il existe de fortes raisons de croire que, bien que différentes orientations autour de chaque liaison soient possibles, l'une de celles-ci correspond à une énergie légèrement plus faible que les autres. Pour introduire cette manière de voir dans notre théorie, nous prendrons un modèle semblable au modèle II (par exemple) à l'exception de la présence d'une différence d'énergie (ΔE_0), même avant l'application de la force de tension, entre les deux états d'orientation de chaque système réarrangeable. Ceci est illustré par la figure 3.

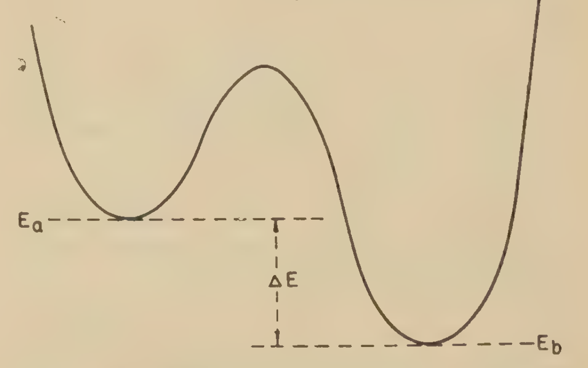


Fig. 3. — Courbe d'énergie pour deux orientations d'un système réarrangeable (modèles III et IV).

Nous supposerons qu'un nombre égal de ces systèmes est orienté : *a*) dans la direction de plus faible énergie correspondant à la force d'extension, *b*) dans l'autre, cette distribution ne variant pas avec le taux d'extension. (Voir cependant la discussion du modèle IV dans le paragraphe suivant.)

Le développement mathématique de ce modèle est considérablement plus compliqué que celui des autres. On ne peut obtenir une équation unique donnant la relation entre la tension et la déformation, mais seulement un ensemble d'équations simultanées. Celles-ci suffisent néanmoins

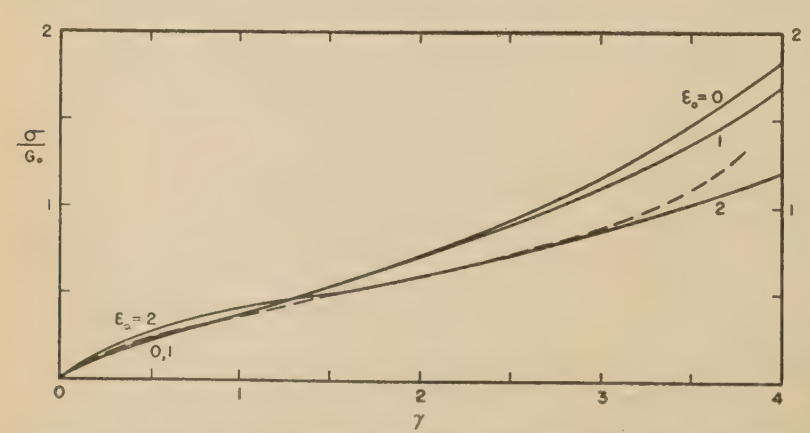


Fig. 4. — Courbes tension-déformation pour le modèle III, avec une courbe expérimentale (en pointillé).

à déduire les formes des courbes tension-déformation. La figure 4 en reproduit quelques-unes.

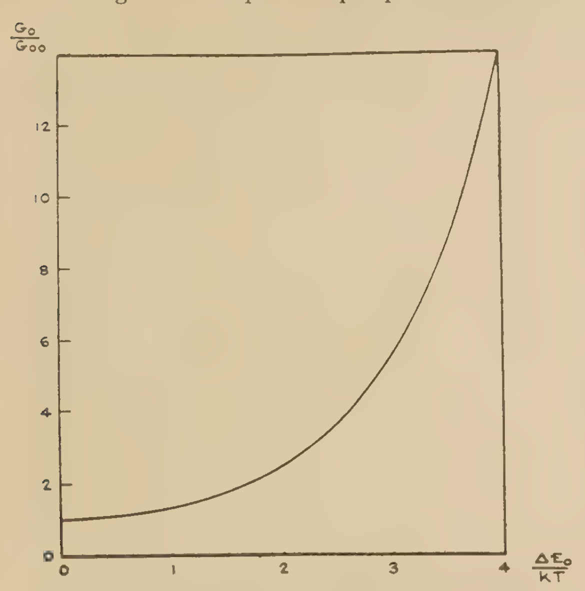


Fig. 5. — Relation entre le module d'élasticité initial et $\Delta E_0/KT$ pour le modèle III.

Le module initial est, pour ce modèle, donné par l'équation :

$$(17)\quad G_0 = \frac{18KT}{v^2\nu}\left[\frac{2 + \exp(-E_0) + \exp E_0}{4}\right] = \frac{18KT}{v^2\nu}\left(\frac{1 + \operatorname{cotg} h\varepsilon_0}{2}\right)$$

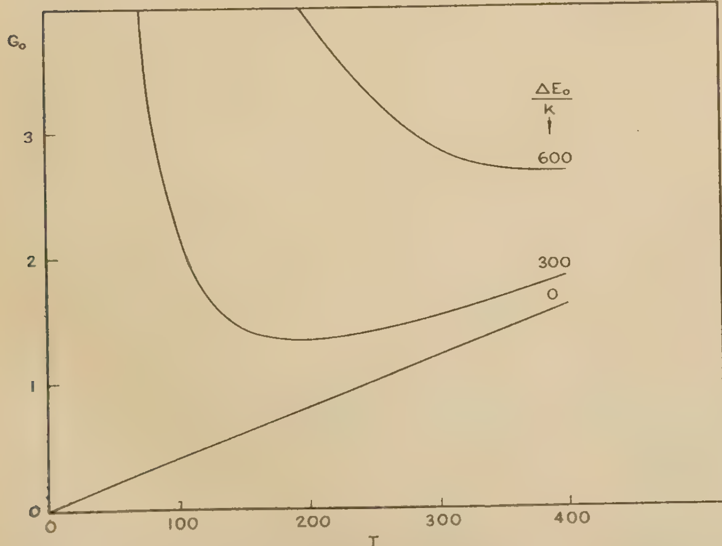


Fig. 6. — Relation entre le module d'élasticité initial et la température absolue pour le modèle III.

dans laquelle

$$(18)\qquad E_0 = \Delta E_0/KT.$$

L'extension limite est donnée, comme pour le modèle II, par l'équation 16. Elle est ainsi indépendante de la différence d'énergie ΔE_0.

La figure 5 montre la manière avec laquelle le module d'élasticité initial dépend de E_0, selon l'équation 17, et la figure 6, celle avec laquelle il dépend de la température, pour des valeurs particulières de $\Delta E_0/K$.

Les courbes de la figure 4 illustrent l'influence de ΔE_0 (ou plutôt de E_0) sur leur forme. Plus la différence d'énergie entre les deux états d'orientation est grande et plus la courbe tension-déformation a la forme d'un S. (Les chevauchements de courbes qui se produisent pour les faibles valeurs de γ résultent du fait que les ordonnées prises sont σ/G_0 et non σ ; les courbes ou l'on a porté σ en fonction de γ ne se chevauchent pas.)

Il est intéressant de séparer, pour ce modèle, les contributions de l'énergie et de l'entropie à ces courbes tension-déformation. Ceci est fait dans les figures 7 et 8.

L'augmentation de ΔE_0 accroît naturellement la contribution de l'énergie, mais étant donné que cet accroissement est à peu près proportionnel à l'extension (comme le montre la forme quasi linéaire de la courbe théorique de la figure 8) et que la contribution de l'entropie n'est que peu affectée par cette augmentation, la forme de la courbe totale σ/G_0 ne change pour ainsi dire pas.

On doit s'attendre à un accord moins bon entre les courbes expérimentales et théoriques de σ_B (ou de σ_B/G_0) en fonction de γ que pour les courbes correspondantes de σ (ou de σ/G_0) en fonction de γ car le fait de négliger les contributions d'énergie associées aux interactions entre chaînes doit probablement être plus important que les contributions d'énergie que nous avons considérées. On doit cependant remarquer qu'une tendance à un empilement plus stable des chaînes moléculaires (avec ou sans cristallisation réelle) aux fortes extensions, aurait pour effet d'abaisser les courbes expérimentales σ_B au- dessous des courbes théoriques (aux grands γ) comme elles semblent l'être effectivement. D'un autre côté, l'immobilisation des chaînes par cristallisation

ou par tout autre moyen, réduirait le nombre (N) des systèmes réarrangeables (ainsi peut-être que la valeur moyenne de d) et augmenterait donc la contribution de l'entropie à la tension. Ceci pourrait expliquer la croissance plus rapide des courbes expérimentales (totales) σ en fonction de γ aux très fortes extensions, que des courbes théoriques. Mais, eu égard aux approximations variées qui ont été faites dans ce calcul théorique, il ne faut considérer ceci que comme une simple hypothèse.

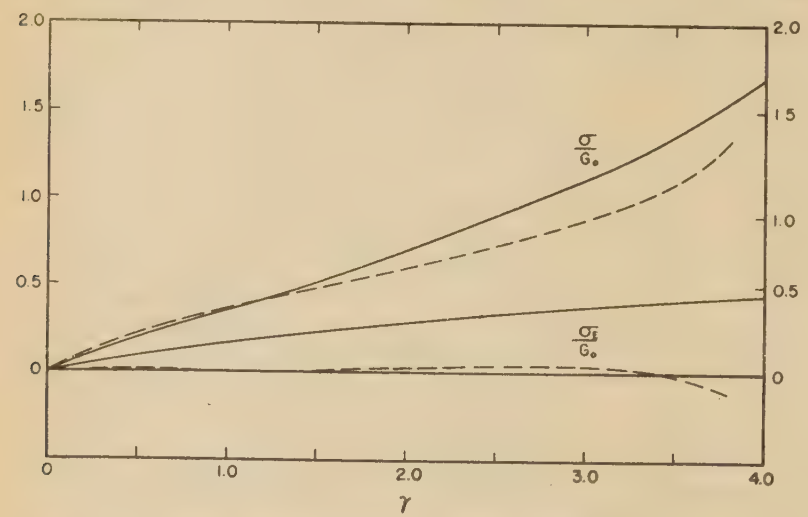


Fig. 7. — Courbes de tension-déformation pour le modèle III avec K = 0,20 et E_0 = 0,40. Les lignes en pointillé représentent les résultats expérimentaux.

7. **Modèle IV.** — Dans le modèle que nous venons de considérer, nous avons supposé que la moitié des systèmes était orientée de telle manière que leur position d'énergie minimum correspondait à la direction de la force appliquée, et l'autre moitié à la direction inverse. Ceci est une hypothèse raisonnable pour des forces d'extension infiniment petites, mais une force réelle appliquée tendra à faire pivoter ces systèmes de façon à les orienter dans la direction qui correspond à leur énergie minimum. Ce pivotement ne peut être possible que d'une manière limitée, par suite de la nature de la structure moléculaire, mais on peut s'attendre à ce que certains de ces pivotements se produisent, tout au moins pour des extensions fortes.

Un calcul théorique quantitatif de cet effet apparaît extrêmement difficile. On peut néanmoins obtenir une indication qualitative de ce phénomène en comparant les courbes du modèle III avec celles d'un autre modèle (IV) dans lequel *tous* les systèmes sont supposés pivoter dans la direction favorisée. La figure 9 montre cette comparaison. On doit s'attendre à ce que les courbes d'une substance réelle du type caoutchouc ressemblent à celles du modèle III aux faibles extensions, mais se rapprochent de celles du modèle IV pour les extensions importantes.

Nous ne reproduirons pas ici l'équation ([8]) donnant la tension en fonction de la déformation. Il est cependant intéressant de noter que la tension limite, donnée par l'équation :

$$\gamma_\infty = \frac{2}{K(1 + \exp E_0)} \qquad (19)$$

est moindre que dans le modèle III (équation 16).

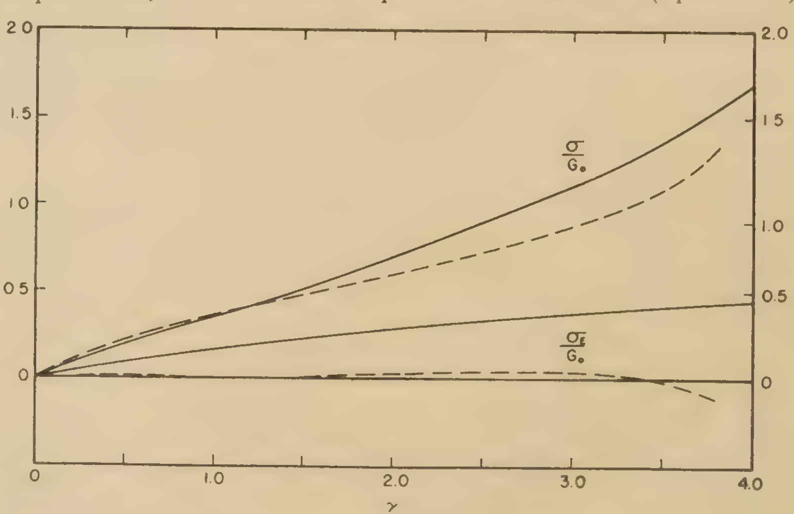


Fig. 8. — Courbes de tension-déformation pour le modèle III, avec K = 0,20 et E_0 = 1,00. Les courbes en pointillé sont expérimentales.

Si des systèmes, ayant des états d'orientation d'énergie différente, sont capables de pivoter lors de l'application d'une force, la courbe tension-déformation doit croître, aux fortes extensions, plus rapidement que s'ils sont incapables de le faire.

8. **Modèle V.** — Il faudrait examiner avec soin avec quelle précision on peut s'attendre à ce que les courbes

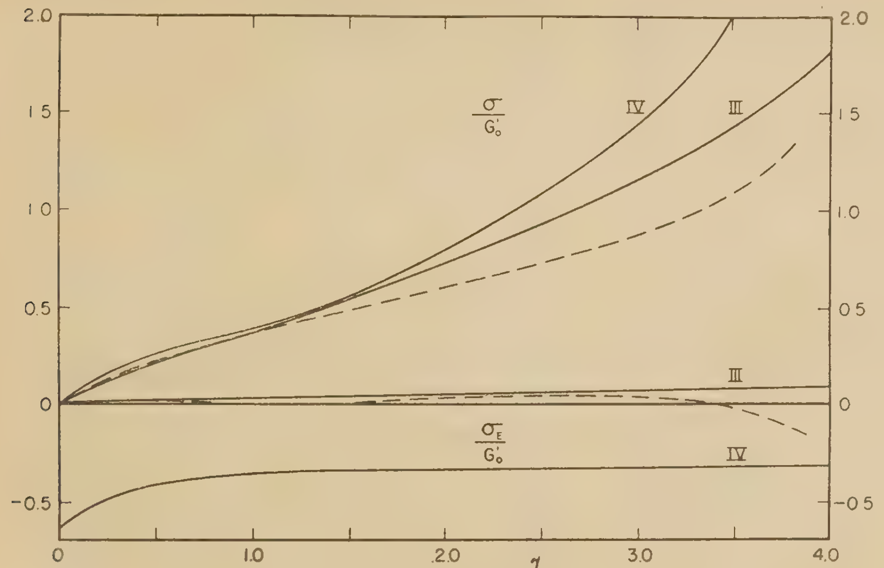


Fig. 9. — Comparaison des courbes tension-déformation pour les modèles III et IV.

et les équations des modèles (tels que I à IV) dans lesquels tous les systèmes réarrangeables sont semblables, coïncident avec celles des systèmes réels dans lesquels les valeurs de *a*, *d* et ΔE, varient sûrement d'une manière considérable. Ceci n'a été fait jusqu'à présent que d'une manière limitée. On a traité le cas d'un modèle V, identique au modèle II, à l'exception qu'il contient un nombre égal de deux sortes de systèmes, différents uniquement par leurs valeurs de v.

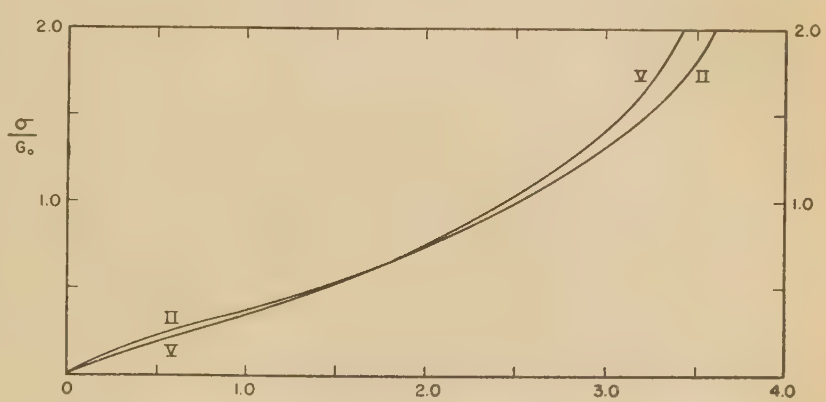


Fig. 10. — Comparaison des courbes tension-déformation pour les modèles II et V.

La relation tension-déformation est assez compliquée [8] et nous ne la donnerons pas ici. Le module initial est donné par l'équation :

$$(20) \quad G_0 = \frac{18KT}{\bar{v}^2 \nu} \left(\frac{8}{\alpha^2 + \beta^2 + 4\alpha + 4\beta - 6\alpha\beta + 4} \right)$$

dans laquelle

$$(21) \quad \alpha = v_1/\bar{v}$$

et

$$(22) \quad \beta = v_2/\bar{v}.$$

Ici $\bar{v}$ est la valeur moyenne de v. La valeur limite de la déformation pour une tension infinie est donnée par l'équation 16 dans laquelle on remplace v par $\bar{v}$.

Comme exemple nous traiterons le cas d'un modèle dans lequel la valeur de v pour la moitié des systèmes est 9 fois plus grande que pour l'autre. Dans ce cas :

$$(23) \quad v_2 = 9v_1$$

$$(24) \quad \alpha = 0{,}2$$

$$(25) \quad \beta = 1{,}8$$

et

$$(26) \quad G_0 = 0{,}61 \left(\frac{18KT}{\bar{v}^2 \nu} \right).$$

Le module initial est alors moindre que celui qu'on obtiendrait par l'équation 11 en utilisant la valeur moyenne de v.

Dans la figure 10, la forme de la courbe tension-déformation relative à cet exemple est comparée à celle correspondant au modèle II. On voit qu'il y a de petites modifications de forme mais que celles-ci sont peu importantes.

Conclusion. — Bien que les méthodes théoriques d'étude que nous avons esquissées ici soient limitées, on peut espérer qu'elles se révéleront utiles en reliant les propriétés élastiques des matériaux du type caoutchouc aux différentes caractéristiques des systèmes élémentaires réarrangeables qui sont principalement responsables de l'existence de la haute élasticité.

11 octobre 1946. Rochester N. Y.

DISCUSSION

I) **Intervention du Dr Gee.** — La théorie proposée par HUGGINS me semble, dans sa base même, non satisfaisante, car elle ne fournit aucun mécanisme par lequel les forces appliquées à la surface d'un échantillon de caoutchouc puissent se transmettre dans toute la masse. On ne spécifie pas la manière avec laquelle une force extérieure agit sur un « système réarrangeable » individuel. Il me semble que la présence d'une haute élasticité réversible nécessite l'existence d'un réseau continu s'étendant à travers toute la matière. Comme ce réseau est le seul facteur qui, en dernier ressort, empêche le caoutchouc de s'écouler d'une manière irréversible, il est naturel de s'attendre à ce que le module d'élasticité à l'équilibre dépende du degré de ponts du réseau.

Les théories de l'élasticité basées sur un modèle réticulaire ont des défauts qui sautent aux yeux, et l'on ne doit pas s'attendre à ce qu'elles s'appliquent quantitativement à un matériau réel, Néanmoins. TRELOAR [1] a montré que les formes des courbes tension-déformation pour des vulcanisats de caoutchouc naturel et pour différents types de déformation sont en bon accord avec la théorie. J'ai montré récemment [2] que cet accord était grandement amélioré (dans le cas de l'extension simple) si le caoutchouc est gonflé dans un liquide approprié. De plus, pour une série de composés caoutchouc-soufre, le nombre de ponts calculé d'après le module d'élasticité dans l'état gonflé est trouvé être proportionnel à la quantité de soufre combinée [3]. J'ai donc été amené à considérer le modèle réticulaire comme étant une base beaucoup plus sûre pour la compréhension de l'élasticité du caoutchouc que les modèles proposés par HUGGINS.

II) **Réponse du Dr Huggins.** — Je n'élève aucune objection contre le fait de considérer le caoutchouc (tout au moins le caoutchouc vulcanisé) comme consistant primitivement en un réseau continu de chaînes flexibles. Mais en traitant ce modèle mathématiquement, on a l'habitude de négliger les forces de frottement entre chaque portion d'une chaîne et les autres chaînes l'environnant immédiatement. De telles forces tendent certainement à déplacer chaque section flexible d'une chaîne (« système réarrangeable ») en même temps que son entourage. Il semble raisonnable de supposer que, dans la majorité des hauts polymères, les forces extérieures sont transmises à un segment moyen d'une chaîne plus par l'effet des forces de frottement entre chaînes voisines que par une traction le long de la chaîne à partir du pont le plus voisin. Pour de telles substances, il semble que le modèle I que j'ai supposé soit une meilleure approximation de la réalité que le modèle réticulaire. Grosso-modo, mon modèle correspond à un modèle dans lequel il existerait des « ponts effectifs » de chaque côté de chaque système réarrangeable.

La principale utilité de ma méthode de raisonnement repose, à mon avis, dans la facilité relative avec laquelle les changements de configuration moléculaire peuvent être reliés aux propriétés macroscopiques et la facilité avec aquelle la théorie peut être étendue pour tenir compte de l'hystérésis, de l'écoulement plastique, etc.

III) **Intervention du Pr J. J. Hermans.** — J'ai tendance à être d'accord avec les objections de M. GEE. En particulier je comprends difficilement d'après les raisonnements de M. HUGGINS pourquoi il existe une différence essentielle entre le comportement du caoutchouc vulcanisé et celui du caoutchouc brut, tout au moins aux faibles extensions. L'entourage immédiat d'une unité est le même ou pratiquement le même, que le caoutchouc soit vulcanisé ou non, et il semble que l'on devrait introduire une différence très prononcée dans les propriétés de l'unité pour tenir compte du fait que le caoutchouc vulcanisé est capable de supporter une force de traction, alors que le caoutchouc non vulcanisé s'écoulera.

Un second point est la grande maniabilité de la théorie. Un changement relativement petit du modèle permet de tenir compte de presque tous les changements voulus dans la relation force-déformation. Pour cette raison il me semblerait très intéressant de savoir si d'autres propriétés, comme le changement de biréfringence ou de volume (d'un gel gonflé) au cours de l'étirement peuvent être calculés à partir du même modèle. M. HUGGINS pourrait-il nous indiquer comment ces propriétés peuvent être obtenues à partir de sa théorie ?

IV) **Réponse du Dr Huggins.** — La vulcanisation change les valeurs moyennes des quantités que j'ai appelées ν et v. En même temps elle diminue ou élimine entièrement la tendance qu'a la substance à s'écouler plastiquement quand on lui applique une force de déformation. Dans les traitements statistiques de l'élasticité du caoutchouc qui sont basés sur des modèles réticulaires, ainsi que dans le traitement que j'ai présenté, on ne tient pas compte de l'écoulement plastique. Pour le faire, il faudrait introduire la possibilité de changements *irréversibles* de groupes d'atomes relativement à leurs voisins. A mon avis, ceci peut être fait au moins aussi facilement avec mon type de modèle qu'avec le modèle réticulaire. Une corrélation avec le « degré de ponts « peut être possible dans un cas tel que celui du caoutchouc, dans lequel les attractions entre chaînes sont relativement faibles, sauf aux ponts, mais serait difficile pour toute autre substance dans laquelle ces attractions seraient beaucoup plus fortes.

Quant au second point soulevé par le Pr HERMANS, une théorie de l'élasticité *doit* avoir une grande flexibilité si elle veut pouvoir rendre compte de la grande variété de propriétés présentées par des substances de nature chimique différente. Ces différences dans les propriétés sont reliées aux différences dans la constitution atomique des chaînes aussi bien qu'à des quantités telles que la longueur moyenne de la chaîne entre deux ponts. Des propriétés telles que les changements de biréfringence ou les variations de volume au cours de l'extension peuvent être reliées aux propriétés correspondantes de petites unités rigides de la chaîne et à la distribution de l'orientation de ces unités en fonction de l'élongation. Cette distribution d'orientation est calculable aussi facilement pour le modèle que j'ai décrit que pour le modèle réticulaire.

Pour certaines substances et pour certaines propriétés, le modèle réticulaire est sans aucun doute préférable au type de modèle que j'ai considéré, mais, à mon avis, ce dernier a des avantages pour les autres substances et les autres propriétés. Ces deux types de modèles sont des approximations et tous deux doivent se montrer utiles.

(1) TRELOAR. — *Trans. Farad. Soc.*, 1944, **40**, 59.
(2) GEE. — *Ibid.*, 1946, **42**, 585.
(3) GEE. — Non publié.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. H. MEYER, G. von SUSICH et E. VALKO. — *Kolloid-Z.*, **59**, 208 (1932).
(2) W. KUHN. — *Kolloid-Z.*, **75**, 258 (1936).
(3) E. GUTH et H. MARK. — *Monatsh.*, **65**, 93 (1934) ; *Naturwissenschaften*, **25**, 353 (1937).
(4) F. T. WALL. — *J. Chem. Phys.*, **10**, 132, 485 (1942).
(5) P. J. FLORY et J. REHNER. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943) ; P. J. FLORY, *Chem. Rev.*, **35**, 51 (1944).
(6) H. M. JAMES et E. GUTH. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
(7) F. T. WALL. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 527 (1943).
(8) M. L. HUGGINS. — *J. Polymer. Research* (= J. Polymer Science), **1**, 1 (1946).
(9) R. L. ANTHONY, R. H. GASTON et E. GUTH. — *J. Phys. Chem.*, **46**, 826 (1942).

GONFLEMENT DES RÉSEAUX DE POLYMÈRES

Paul DOTY (*)

Department of Colloid Science, Cambridge University Cambridge, Grande-Bretagne

---

Le but de cette note est de passer en revue les travaux effectués au cours de ces dernières années sur le gonflement des réseaux de polymères à ponts. Le succès de l'analyse théorique de ce problème dépendait d'une condition indispensable obtenue en 1942, date à laquelle notre connaissance du comportement des systèmes polymère-liquide fut fortement améliorée par l'application des méthodes de thermodynamique statistique ([1], [2], [3]). En particulier de tels raisonnements statistiques expliquèrent immédiatement le gonflement des polymères linéaires dans les liquides non-solvants. En vue de références ultérieures il est bon de récapituler ce cas particulier ici. Lorsque l'énergie libre de dilution, $\Delta\overline{F}_1$, est négative, la dissolution se produit. Mais si la chaleur de dilution, $\Delta\overline{H}_1$, est positive et suffisamment grande, elle contrebalance la contribution de l'entropie de dilution $\Delta\overline{S}_1$, à $\Delta\overline{F}_1$ ($\Delta\overline{F}_1 = \Delta\overline{H}_1 - T\Delta\overline{S}_1$) amenant $\Delta\overline{F}_1$ à être positif. Dans ce cas la miscibilité complète est impossible, il en résulte un équilibre de phases comportant du liquide presque pur et un gel gonflé. Le degré de gonflement de cette dernière phase est assez bien défini en fonction d'une constante semi-empirique μ. Cette constante est définie comme étant la valeur requise pour satisfaire l'équation qui suit dans le cas particulier d'un système de molécule de *polymère linéaire* et de liquide :

(1) $\Delta\overline{F}_1 = RT\,[\text{Log}\,(1 - v_2) + v_2(1 - 1/x) + \mu v_2^2]$.

On appelle v_2 la fraction en volume du polymère et x le rapport de sa masse moléculaire moyenne à celle du solvant. Comme $\Delta\overline{F}_1$ est relié d'une manière univoque aux propriétés colligatives du système, telles que la pression osmotique, μ peut être déterminé par la mesure d'une quelconque de ces propriétés ([4]).

Lorsque le polymère possède une structure réticulaire permanente, on n'observe, avec tous les liquides compatibles, qu'un gonflement limité. Le gonflement à l'équilibre, pour lequel l'énergie libre de dilution est zéro, doit résulter de la compétition de deux termes d'énergie libre. L'un de ceux-ci est l'énergie libre provenant du mélange des molécules du polymère et de celles du solvant et est donné par l'équation (1). Le terme de signe contraire correspond à l'énergie libre nécessaire pour dilater le réseau. Il s'agit là essentiellement d'une considération d'entropie car la résistance à cette expansion en volume provient de ce que les chaînes de polymère sont amenées à prendre des configurations moins probables, diminuant ainsi leur entropie de configuration. Il est facile de voir que ce calcul d'expansion du réseau est du même type que celui qu'on doit résoudre dans l'étude de l'élasticité du caoutchouc. Il n'est donc pas surprenant que Flory et Rehner ([5]) obtiennent l'expression de l'énergie libre d'expansion du réseau par une méthode très voisine de leur théorie de l'élasticité du caoutchouc ([6]). C'est ainsi que fut établi un cadre théorique pour le phénomène de gonflement limité des réseaux de polymères. Cette théorie a donné un nouvel essor à l'étude du gonflement et a été à la base de la plupart des récentes recherches expérimentales.

Théorie du gonflement à l'équilibre ([5], [7]). — Nous allons calculer dans ce paragraphe une expression donnant le changement de l'entropie du réseau, changement dû au gonflement, et ce, par la plus simple de deux méthodes équivalentes.

L'état interne d'un réseau de polymères est caractérisé par la position dans l'espace des ponts. Tout état donné peut être représenté par un ensemble de vecteurs réunissant les points voisins d'où partent les ponts. Si tous ces vecteurs, nécessaires pour définir un état donné, sont amenés, par translation, à avoir une origine commune, on peut chercher à exprimer la densité des extrémités de ces vecteurs en fonction de la distance r à l' origine commune. Soit ν_i le nombre de vecteurs se terminant dans une couche sphérique comprise entre les rayons r et

---

(*) Rockefeller Fellow.

$r + dr$, la somme des ν_i doit être égale au nombre total des chaînes ν. Le mot « chaîne » employé ici représente la portion d'une molécule de polymère comprise entre deux points d'où partent des ponts. A chaque chaîne peut naturellement correspondre, pour un vecteur donné, un certain nombre de configurations. Pour les chaînes ayant des vecteurs se terminant dans la i^{eme} couche, le nombre relatif W_i de ces configurations est donné par l'équation bien connue donnant la probabilité de distribution des longueurs de déplacement d'une chaîne pour des chaînes de configurations prises au hasard. Cette équation obtenue d'abord par GUTH et MARK ([8]) et KUHN ([9]) est

(2) $$W(r)dr = \frac{1\beta^3}{\pi^{1/2}} e^{-\beta^2 r^2} r^2 dr$$

ou β est une constante dépendant de la longueur et de la flexibilité de la chaîne.

La probabilité P d'un état quelconque est donné par le produit des probabilités, ou le nombre relatif des configurations correspondant à chaque chaîne, soit :

(3) $$P = \prod_i (W_i)^{\nu_i}.$$

En prenant le logarithme de l'équation (3) et en le multipliant par la constante de Boltzman, on obtient l'entropie :

(4) $$S = k \sum_i \nu_i \operatorname{Log} W_i = k \sum \nu_i (c - \beta^2 r^2).$$

La probabilité de distribution, à partir de laquelle ν_i peut être évalué, diffère de celle de l'équation (2) par suite du déplacement centrifuge, dû au gonflement, des extrémités des vecteurs. De plus, le gonflement augmentera chaque dimension linéaire par le facteur $(1/v_2)^{1/3}$. Si nous admettons que les positions relatives des ponts changent en proportion des dimensions macroscopiques, la nouvelle distribution des extrémités des vecteurs sera donnée par :

(5) $$W'(r)dr = \frac{4\beta^3}{\pi^{1/2}} e^{-\beta^2 r^2 v_2^{2/3}} v_2 r^2 dr.$$

Comme $\nu_i = \nu W_i' dr$ et comme la sommation de l'équation 4 peut être remplacée par une intégration, nous obtenons, pour l'entropie de configuration du réseau gonflé :

(6) $$S = \frac{4k\nu\beta^3}{\pi^{1/2}} e^{-\beta^2 r^2 v_2^{2/3}} v_2 r^2 dr.$$

En intégrant, et en retranchant du résultat la valeur de l'expression pour $v_2 = 1$ on obtient pour le changement d'entropie du réseau, changement dû au gonflement :

(7) $$\Delta S_e = -\left(\frac{3k\nu}{2}\right)\left(\frac{1}{v_2^{2/3}} - 1\right).$$

Cette dilatation du réseau n'implique aucun changement dans l'énergie interne, si bien que l'expression relative à l'énergie libre d'expansion peut s'écrire immédiatement :

(8) $$\Delta F_e = \frac{3kT\nu}{2}\left(\frac{1}{v_2^{2/3}} - 1\right).$$

Soit Z le raport du volume moyen d'une chaîne au volume d'une molécule de solvant, et soit n le nombre de molécules de solvant.

Dans ce cas, $v_2 = Z\nu/Z\nu + n$. Quand on remplace cette valeur de v_2 dans l'équation 8, la différentiation par rapport à n peut donner le terme de l'énergie libre molaire partielle désiré.

(9) $$\Delta\overline{F}_{e,1} = \frac{RT}{Z}\left[\frac{Z\nu}{Z\nu + n}\right]^{1/3} = RTv_2^{1/3}Z.$$

Si on représente le poids moléculaire moyen compris entre deux ponts par M_c, on peut remplacer Z par $Mc/\rho V$, ρ étant la densité du polymère et V, le volume molaire du solvant.

Le changement global de l'énergie libre molaire partielle dû au gonflement est la somme du changement résultant du mélange, donné par l'équation 1 et du changement résultant de l'expansion du réseau, donné par l'équation 9. Si bien que pour un réseau de polymères

(10) $$\Delta\overline{F}_1 = RT\left[\operatorname{Log}(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2 + \frac{\rho V_1}{M_c} v_2^{1/3}\right].$$

Le terme $1/x$ de l'équation 1 est devenu zéro pour le polymère à ponts. En comparant cette équation avec l'équation 1 on voit que l'énergie libre de dilution d'un polymère à ponts est toujours plus grande que celle d'un polymère linéaire, et ce, du facteur RT $(\rho V_1/M_c)v_2^{1/3}$. En résumé dans un liquide non-solvant, un polymère à ponts gonflera moins qu'un polymère linéaire d'une quantité déterminée par le terme précédent. D'une manière similaire, dans le cas d'un liquide solvant, la miscibilité complète du polymère linéaire sera remplacée par un gonflement limité du polymère à ponts correspondant, et ce, jusqu'à une valeur régie par cette quantité.

Comme nous l'avons précédemment fait remarquer, $\Delta\overline{F}_1$ sera égal à zéro pour le gonflement à l'équilibre

en présence d'un excès de solvant. L'équation 10 devient donc :

$$(11) \qquad M_c = -\frac{\rho V_1 v_2^{1/3}}{\text{Log}\,(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2}.$$

On montre ainsi que le rapport de gonflement $(1/v_2)$ d'un polymère à ponts sera simplement déterminé par deux paramètres, dont l'un dépend du nombre de ponts qui existent, et l'autre de l'interaction liquide-polymère. Dans la figure 1 le rapport de gonflement est porté en fonction de μ pour différentes valeurs de Mc.

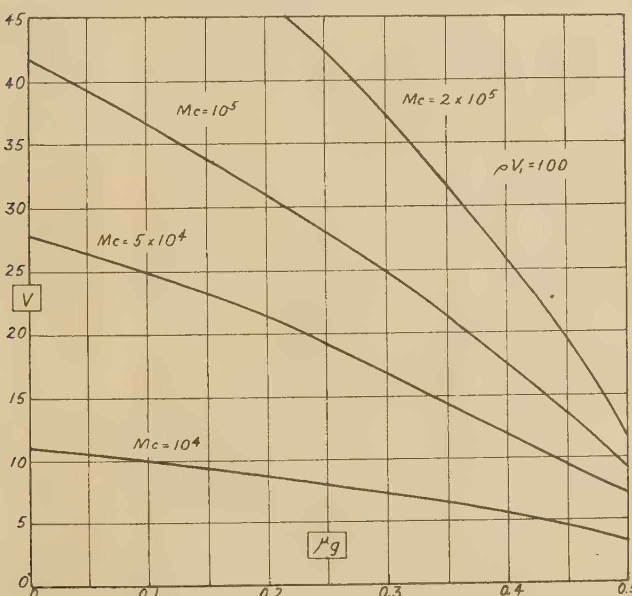


Fig. 1. — L'influence de Mc et de μ sur l'équilibre de gonflement, v_0, selon la théorie de FLORY et REHNER.

On a développé la théorie fondamentale décrite ci-dessus pour tenir compte de l'influence de la température et de la tension sur le gonflement.

Avant de considérer ces différents points, ainsi que les améliorations possibles à apporter à cette théorie, nous allons passer en revue différentes recherches expérimentales basées sur l'équation 10.

Quelques recherches expérimentales. — Les travaux importants pour le gonflement des réseaux de polymères remontent à ceux de POSNJAK en 1912. La plupart des résultats rapportés sont en accord qualitatif avec les prévisions de la théorie de FLORY-REHNER. Les mesures de STAUDINGER, HEUER et HUSEMAN (10) sur le gonflement des copolymères polystyrolène-divinylbenzène dans différents liquides et de GEE (11) sur le gonflement du caoutchouc à divers degrés de vulcanisation, confirment l'aspect général de la théorie. En particulier GEE montre que le gonflement du caoutchouc dans un liquide, dépend de la densité de l'énergie de cohésion (laquelle est reliée à μ) et que le rapport de gonflement varie d'une manière simple lorsque la valeur de M_c varie.

Les premières recherches utilisant véritablement l'équation 10 furent celles de BOYER (12) qui remarqua que l'activité du solvant dans une solution de polymère pouvait être déterminée par cette équation. Les quantités que l'on doit mesurer sont la contraction (deswelling) d'un gel quand on le transporte du solvant pur à la solution du polymère, et les valeurs de μ pour le gel et le solvant utilisé. De telles données, extrapolées pour des concentrations nulles en polymère, donnent le poids moléculaire de celui-ci d'une manière analogue aux mesures de pression osmotique. Lorsque le gel, gonflé dans le solvant, est transporté dans la solution du polymère, il se contracte jusqu'à ce que l'activité du solvant dans le gel soit égale à celle dans la solution. Comme l'équation 1 mesure l'activité du solvant dans la solution, et l'équation 10 celle du solvant dans le gel, ces deux expressions peuvent être égalées. Le résultat peut s'écrire de la manière suivante après développement des logarithmes et en appelant $S(v_2)$ la partie droite de l'équation 10 non compris le terme RT :

$$(12) \qquad \frac{S(v_2)}{v_2} - \frac{v_2^2}{3} = \frac{V_1 \rho}{M} + (1/2 - \mu) v_2.$$

La figure 2 montre une courbe donnant les résultats de BOYER sous forme de l'équation 12 pour la contraction d'un gel de polystyrolène-divinylbenzène par une solution de polystyrolène dans le toluène. L'intersection de cette courbe permet de calculer un poids moléculaire de 370 000, que l'on peut comparer à la valeur 300 000 obtenue par des mesures de pression osmotique. La pente de la droite donne pour μ la valeur 0,42, valeur qui s'accorde assez bien avec les nombres 0,43-0,44 trouvés par pression osmotique. Tous ces résultats nous montrent que cette nouvelle méthode de détermination du poids moléculaire n'égale pas encore en précision et en sûreté les mesures de pression osmotique. Cependant même dans ce stade de développement, elle a certains avantages sur les autres méthodes, et les résultats déjà obtenus confirment bien l'allure générale de la théorie de FLORY-REHNER pour les bons solvants.

Une autre application intéressante de l'équation

10 est la détermination des valeurs de μ pour différents liquides, pour un polymère donné. Cette méthode a été appliquée au polystyrolène ([13], [17]) et au chlorure de polyvinyle ([15]). Par suite des interactions polaires possibles entre le chlorure de polyvinyle et les liquides, les valeurs de μ se répartissent dans une large bande, si bien que des résultats très utiles peuvent être obtenus simplement par des mesures relativement grossières et en négligeant les

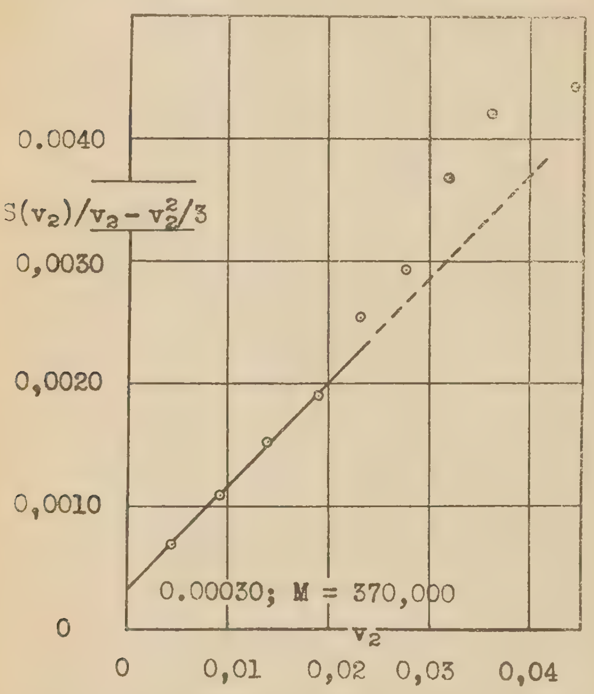


Fig. 2. — Application de l'équation 12 à la contraction de gels de copolymères divinylbenzène-styrolène à 0,0033 % par des solutions de polystyrolène dans le toluène ayant un poids moléculaire déterminé par pression osmotique de 300.000.

corrections possibles qui se sont avérées indispensables dans le cas du polystyrolène par exemple ou les valeurs de μ sont limitées à une bande très étroite. En conséquence l'étude critique des travaux effectués sur le polystyrolène est reportée à un chapitre ultérieur alors que nous allons traiter ici en détail le gonflement des gels de polystyrolène-divinylbenzène.

Dans le cas du chlorure de polyvinyle, les ponts ont été provoqués par chauffage et non par adjonction d'un agent les favorisant au cours de la polymérisation. La fraction du polymère soluble est extraite par un traitement prolongé à chaud avec de la cyclohexanone. Après le départ complet des solvants, des échantillons représentatifs de chlorure de polyvinyle à ponts furent soumis au gonflement dans le dioxane, la méthyléthylcétone et la cyclohexanone à 76° puis à 53°C. La valeur de M_c peut se calculer à partir de ces résultats et des valeurs de μ obtenues à partir de mesures de pression osmotique dans une grande bande de température pour le même chlorure de polyvinyle (sans ponts) dans ces trois solvants ([16]). Le tableau I présente quelques résultats typiques pour deux échantillons différents.

TABLEAU I

Evaluation de M_c par les mesures de gonflement

Liquide	N° 3 à 53°C	N° 4 à 53°C	N° 4 à 76°6
Dioxane	58 000	27 000	26 000
Méthyléthylcétone ..	70 000	19 000	21 000
Cyclohexanone......	105 000	34 000	49 000

Dans les deux cas, les valeurs de M_c déterminées dans le dioxane et la méthyléthylcétone concordent, aux erreurs d'expérience près. Celles trouvées dans la cyclohexanone diffère des autres d'une quantité supérieure aux erreurs d'expérience car, pour avoir un résultat concordant avec les précédentes, μ devrait être diminué de 0,1 ou le rapport de gonflement être de 15 % moins élevé. Il est cependant possible que la cyclohexanone à ces températures élevées provoque la rupture de certaines chaînes, expliquant ainsi la valeur trop grande de M_c. En résumé, en utilisant les valeurs de μ obtenues avec le polymère sans ponts et en affectuant des mesures d'équilibre de gonflement, on obtient des valeurs raisonnables de M_c confirmant dans une large mesure la théorie de FLORY-REHNER.

Avec une certaine quantité de chlorure de polyvinyle comportant un faible pourcentage de ponts dont la valeur de M_c est approximativement connue, on peut facilement déterminer les valeurs de μ pour d'autres liquides en mesurant simplement leur rapport d'équilibre de gonflement. Les valeurs de μ ainsi trouvées s'étagent entre — 1,8 et + 2,0. En accord avec le comportement prévu, on trouve que μ est pour ainsi dire indépendant de la température quand il est compris entre 0,2 et 0,4. Pour des valeurs supérieures, le coefficient de température est négatif et pour des valeurs inférieures il est positif. Les liquides donnant des valeurs supérieures à 0,55 se sont toujours révélés être des non-solvants pour le polymère sans ponts. Cette application de la théorie de FLORY-REHNER doit rendre possible l'évaluation approchée des valeurs de μ pour un grand nombre de systèmes auxquels les méthodes fastidieuses de la

pression osmotique n'auraient probablement jamais été appliquées.

Flory a signalé que les ponts formés par enchevêtrement de chaînes et que les chaînes libres de polymères ne se terminant pas à une extrémité par un pont n'étaient pas pris en considération dans la théorie première. Il a montré que cet effet modifie la valeur de M_c et n'affecte donc pas les applications telles que celles que nous venons de discuter Flory [17] a démontré d'une manière convaincante que l'effet des terminaisons libres est réel et peut être prévu dans certains cas.

Le gonflement du polystyrolène-divinylbenzène. — Si l'on désire une plus grande précision dans la détermination des poids moléculaires ou dans celle des constantes d'interaction par les mesures de gonflement et si l'on veut vérifier à fond la théorie, des expériences plus précises que celles que nous venons de passer en revue sont nécessaires. Des travaux très soignés de ce genre ont principalement consisté dans l'étude des sytèmes polystyrolène-divinylbenzène et du caoutchouc vulcanisé.

Au premier abord le styrolène polymérisé avec de petites quantités de divinylbenzène semblait offrir un système particulièrement adéquat aux expériences sur le gonflement. Néanmoins, l'expérience a montré qu'un tel système possédait de nombreux inconvénients, qui se sont révélés être communs à la plupart des polymères à faible taux de ponts, lorsqu'on étudiait avec soin leur gonflement.

Une des difficultés semble être l'impossibilité d'obtenir un pourcentage uniforme de ponts dans tout le polymère. Des échantillons pris dans la masse d'un polymère formé et lessivé dans des conditions soigneusement contrôlées ont donné des rapports de gonflement variant approximativement de 10 %. Des fluctuations de cet ordre ne se présentaient pas dans les chlorures de polyvinyle et il semble que dans ce dernier cas la cause en soit due au mode particulier de copolymérisation rencontré. On peut cependant remédier à ce fait en étudiant le gonflement d'un grand nombre d'échantillons et en ne choisissant pour les travaux ultérieurs que ceux dont les rapports de gonflement sont très voisins.

Dans des recherches récentes, Boyer et Spenser [13] ont étudié la seconde source de difficultés, à savoir l'influence du polymère soluble résiduel présent dans le réseau à la fin de la polymérisation. Ce problème ne peut être évité par suite du faible pourcentage de ponts requis pour les mesures précises de gonflement. Pour les gels de polystyrolène-divinylbenzène dans le toluène, on trouve que les constituants solubles nécessiteraient 100 jours environ pour diffuser à l'extérieur d'échantillons de polymère gonflé ayant 1 millimètre d'épaisseur, des temps beaucoup plus importants étant nécessaires dans le cas d'échantillons plus épais. Ici encore la difficulté peut être résolue en prenant un temps suffisamment long pour que le lessivage soit complet. Cependant, lorsque ceci est réalisé, on se heurte à un autre problème, non résoluble cette fois, et qui provient du fait que les poids secs des échantillons ne sont plus connus. Une solution statistique est possible, des échantillons caractéristiques peuvent être séchés, leurs poids déterminés, et la perte moyenne en poids appliquée aux autres échantillons. Cette manière de faire implique néanmoins une approximation indésirable. Le meilleur moyen est probablement de resécher tous les échantillons, quoique ceci nécessite des températures élevées, un bon vide et un soin tout particulier pour s'assurer que tout le solvant est bien éliminé. De plus ce traitement provoque des ruptures de chaînes qui ont pour conséquence de reformer une petite quantité de polymère soluble.

C'est au cours de ces recherches qu'on remarqua une autre particularité gênante des gels [14]. Le rapport de gonflement, d'un certain nombre de gels, exprimé en poids, fut mesuré dans différents solvants en fonction du temps. Les gels qui n'avaient été lessivés qu'une dizaine de jours dans le toluène présentèrent un maximum de gonflement au bout d'un jour environ, puis se contractèrent ensuite linéairement avec le temps à une vitesse de 0,2 % par jour. Il était naturel de penser que cette contraction était due à la perte en polymère soluble, si bien que le poids sec du polymère pouvait être calculé à n'importe quel moment en multipliant le poids sec original par le rapport des volumes de gonflement actuel et au temps zéro (obtenu par extrapolation). Les mesures montrèrent que le polymère avait généralement perdu trois fois la valeur calculée. On interpréta ceci comme la preuve que des processus de rupture de chaînes intervenaient dans le polymère gonflé, tendant ainsi à causer un gonflement supplémentaire, phénomène contrebalancé par la tendance contraire, plus importante, due à la perte en polymère soluble. Gee [18] a remarqué que la rupture se produit dans les échantillons de caoutchouc gonflés dans le chloroforme et le toluène. Des effets tels que ceux-ci sont imprévisibles, mais ne sont probablement importants que pour les mesures très précises effectuées sur certains polymères, D'un autre côté, ce phénomène indique un moyen de suivre les réactions de scission

des chaînes car la rupture d'une liaison sur dix millions peut être détectée par des mesures précises de gonflement.

Boyer et Spenser ([13]) ont étudié en détail la variation du rapport de gonflement en fonction de la teneur en divinylbenzène dans le polymère. En prenant pour le système gel-toluène une valeur de μ de 0,44, ils ont calculé M_c pour des gels à teneur en divinylbenzène différente. En les faisant gonfler dans d'autres liquides, ils ont calculé les μ correspondants. Les résultats sont portés dans la figure 3. Il peut paraître surprenant de remarquer que μ croît assez fortement avec la teneur en divinylbenzène. Un tel accroissement est hors de doute, car les valeurs de μ ont été déterminées ([19]) par des mesures de pression osmotique pour des polystyrolènes préparés d'une manière identique à la seule exception que, avant la polymérisation, de petites quantités de divinylbenzène et d'autres agents favorisant la formation de ponts avaient été ajoutées. Ces mesures ont également donné des valeurs de μ notablement plus grandes pour les échantillons à faible pourcentage de ponts. D'après ce travail, on estime que les valeurs de μ pour les systèmes gel-toluène comportant peu de ponts doivent être de 0,47 à 0,48 au moins. Si, en tenant compte de cet effet, on part, pour calculer les valeurs de μ, des résultats de Boyer et Spenser donnant des valeurs de μ plus fortes pour le toluène, on trouve, pour les autres systèmes, des valeurs de μ quelque peu inférieures. Il semble donc clair que μ croisse avec la teneur en ponts, à la fois dans les polymères ordinaires et dans ceux à réseau, quoique probablement, pas aussi rapidement que ne l'indique la figure 3. Ce fait est illustré dans le Tableau II où l'on a résumé les valeurs de μ pour du polystyrolène en chaîne linéaire, en chaîne ramifiée et en réseau, et dans deux liquides. Les nombres entre parenthèses ont été obtenus par une extrapolation assez arbitraire.

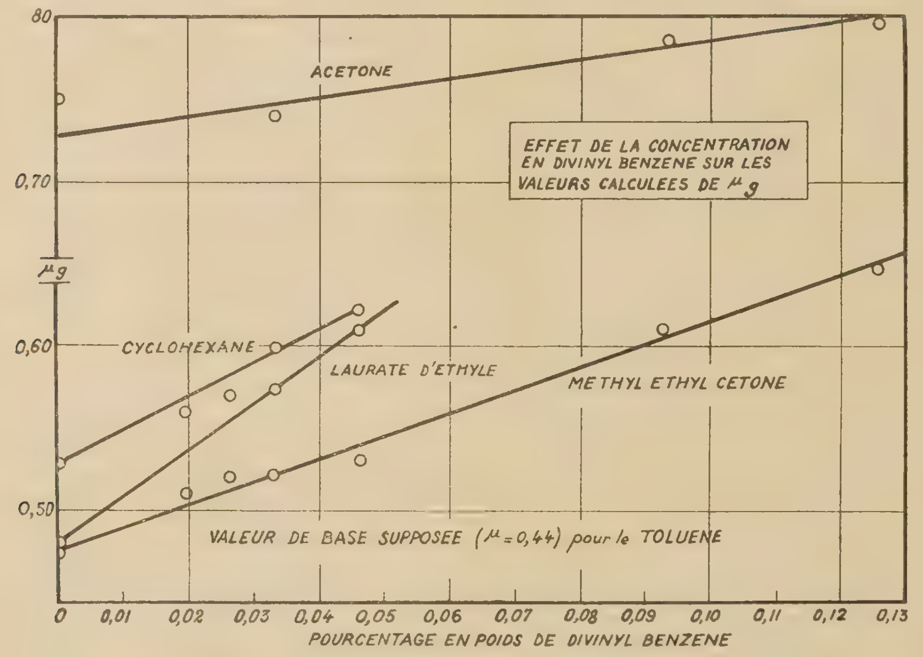


Fig. 3. — Valeurs de μ (calculées à partir de l'équation 11 provenant de résultats de gonflement) en fonction de la teneur en divinylbenzène des gels. Toutes les valeurs de μ ont été calculées à partir de la valeur 0,44 supposée pour μ dans le toluène.

Tableau II

Variation dans les valeurs de μ avec le degré de liaisons croisées, pour le polystyrolène à 27°

Pourcentage de divinylbenzène	0 soluble	0,006 soluble	0,036 insoluble
Toluène	0,426	0,440	(0,466)
Méthyléthylcétone	0,475	0,493	0,529

Etant donné que μ varie avec le degré de ponts, il sera nécessaire de déterminer sa valeur pour un sys-

tème gel-liquide, soit par des mesures de pression de gonflement, soit par des mesures de pression de vapeur, avant que les gels de cette composition puissent être utilisés pour la détermination précise de valeurs de μ pour d'autres liquides. Une autre particularité recommandable de ce procédé est de fournir une valeur de μ à une concentration voisine de celles auxquelles les autres mesures de gonflement seront effectuées. Si bien qu'on élimine de cette manière une variation possible de μ avec la concentration. En fait, il est très possible qu'une partie de la variation de μ avec la teneur en divinylbenzène, variation représentée dans la figure 3, soit due à la variation de ce même μ avec la concentration ([13]). Cependant des expériences récentes ([20]) ont montré que, dans les limites de l'expérience, μ était pratiquement indépendant de la concentration pour le système polystyrolène-benzène ; si bien que l'explication de la variation de μ par suite du changement de la structure du polymère est finalement préférable.

Dans tous les travaux effectués jusqu'à présent, les valeurs de μ utilisées pour vérifier l'équation 11 n'ont été obtenues que pour des bons agents de gonflement, c'est-à-dire pour des liquides jouant le rôle de solvant pour le polymère sans ponts. Il en résulte qu'on ne peut garantir la précision des valeurs de μ supérieures à 0,5 environ, déterminées par des mesures de gonflement.

Influence de la température sur le gonflement. — Puisque μ est le seul terme de l'équation 10 qui soit susceptible de présenter une dépendance marquée à la température, on doit s'attendre à ce que l'effet de la température sur le gonflement soit fortement influencé par cette quantité. De nombreuses recherches ont vérifié les premières hypothèses de HUGGINS ([1]) à savoir qu'on peut scinder μ en deux parties, l'une due aux contributions de l'entropie et l'autre égale à $\alpha/$ RT ; α est défini par l'expression donnant la chaleur de dilution, $\Delta\overline{H}_1 = \alpha v_2^2$. Si bien qu'on peut écrire, $\mu = \beta + \alpha/\text{RT}$. β et α dépendent généralement tous les deux de la concentration mais le plus souvent varient en sens contraire et se compensent mutuellement.

Une étude précise de l'influence de la température sur le gonflement doit commencer avec les définitions mathématiques suivantes :

$$(13) \qquad \left(\frac{dv_2}{d\text{T}}\right)_{\Delta\overline{F}_1=0} = -\frac{\left(\frac{\partial\Delta\overline{F}_1}{\partial\text{T}}\right)_{v_2}}{\left(\frac{\partial\Delta\overline{F}_1}{\partial v_2}\right)_{\text{T}}}.$$

Cette expression peut être calculée en effectuant les différentiations requises dans l'équation 10. Ainsi :

$$\left(\frac{\partial\Delta\overline{F}_1}{\partial\text{T}}\right)_{v_2} = \text{RT}v_2^2\frac{\partial\mu}{\partial\text{T}} = -\text{R}v_2^2\frac{\alpha}{\text{RT}}$$

$$\left(\frac{\partial\Delta\overline{F}_1}{\partial v_2}\right)_{\text{T}} = \text{RT}\left[2\mu v_2 + \frac{\partial\mu}{\partial v_2}v_2^2 - \frac{v_2}{1-v_2} + \frac{\rho\text{V}}{3\text{M}_c v_2^{2/3}}\right].$$

On peut négliger le second terme de la dernière expression car c'est un terme du second ordre dont le coefficient a toujours été petit dans les cas où il a été déterminé. En substituant les valeurs de ces dérivées partielles dans l'équation on obtient une expression qui permet de voir que l'influence de la température sur le rapport du gonflement peut être soit positive, soit négative, suivant les valeurs particulières de μ et de α.

On peut tirer α de l'expression finale donnant $dv_2/d\text{T}$ obtenant ainsi :

$$(14) \quad \alpha = \text{RT}\frac{\text{T}}{v_2}\frac{dv_2}{d\text{T}}\left(2\mu - \frac{1}{1-v_2} + \rho\frac{\text{V}_1}{3\text{M}_c}v_2^{5/3}\right).$$

En conséquence, il semble que les parties constituantes de μ peuvent être évaluées en déterminant le coefficient de température du gonflement. Il existe cependant deux objections à cette méthode d'évaluation de μ. La première est de peu d'importance : comme le taux de gonflement est généralement mesuré par pesée, l'évaluation de v_2 à différentes températures nécessite la connaissance précise de la densité, à la fois du polymère et du solvant, et ce, dans la zone de température étudiée. Une telle information supplémentaire n'est cependant pas nécessaire si on utilise pour caractériser le degré de gonflement la fraction en poids et non la fraction en volume. La deuxième objection à l'équation 14 est fondamentale et caractérise un oubli qu'il est fréquent de rencontrer dans les articles traitant des propriétés thermodynamiques des solutions de polymère. Comme GEE ([18]) l'a signalé, la chaleur de dilution est définie par :

$$\Delta\text{H}_0 = \alpha v_r^2.$$

Si maintenant on se sert de l'équation 1 ou 10 pour évaluer $\Delta\overline{F}_1$ et si μ est défini par l'expression $\beta + \alpha/\text{RT}$, l'expression qui en résulte pour $\Delta\overline{H}_1$ est nettement différente de l'expression $\Delta\overline{H}_1 = \alpha v_2^2$. En partant de ces faits, GEE a obtenu l'équation suivante pour la chaleur de dilution.

$$(14\,a) \quad \Delta\overline{H}_1 = \text{R}v_2^2(1-v_2)\left(\frac{\partial\,\text{Log}\,\Delta\text{W}}{\partial(1/\text{T})}\right)\left(\frac{1}{1-v_2} - 2\mu - \frac{\rho\text{V}_1}{3\text{M}_c}v_2^{5/3}\right)$$

dans laquelle ΔW est le poids de liquide imbibé par une quantité fixe de polymère.

En utilisant cette dernière expression, GEE ([18]) a calculé les valeurs de α pour différents systèmes caoutchouc-liquide. Les valeurs ainsi obtenues n'étaient pas en contradiction avec certaines valeurs obtenues par des mesures calorimétriques. La différence considérable de concentration dans les deux types d'expériences empêchait une comparaison directe.

Les valeurs de α (et de β) pour les systèmes polystyrolène-toluène et polystyrolène-méthyléthylcétone peuvent être calculées à partir des résultats de BOYER et SPENSER ([13]) reproduits dans la figure 4, en utilisant l'équation 14, et ces valeurs peuvent être comparées avec celles obtenues à partir de l'influence de la température sur la pression osmotique ([19]). Dans ce cas les mesures étaient effectuées à des concentrations relativement semblables et la comparaison directe était possible. Cette comparaison indiquée, dans le Tableau III, n'est que semi-quantitative, par suite de la difficulté qu'il y a à déterminer ces faibles valeurs de α avec précision. L'accord est néanmoins aussi bon que celui auquel on pouvait s'attendre, vu la précision de 50 % seulement de chacune des quantités portées sur le tableau suivant.

L'emploi des mesures de gonflement pour déterminer les chaleurs de dilution ne peut être considéré que comme une méthode approchée, à moins que les valeurs de μ pour les systèmes gels-liquides ne soient connues par une méthode absolue indépendante. Néanmoins l'erreur commise en évaluant les valeurs de μ comme elles le furent pour obtenir les résultats du tableau II, n'est pas grande. Ainsi, vu le manque quasi-complet de données sur α et β, des évaluations approchées obtenues à partir de mesures de gonflement seront le plus souvent fort utiles.

TABLEAU III

Comparaison des valeurs de α pour les systèmes de polystyrolène

Liquide	Pression osmotique	Gonflement 0,33 %	Gonflement 0,46 %
Toluène	— 35	— 17	— 20
Méthyléthylcétone ..	— 12	— 16	— 12

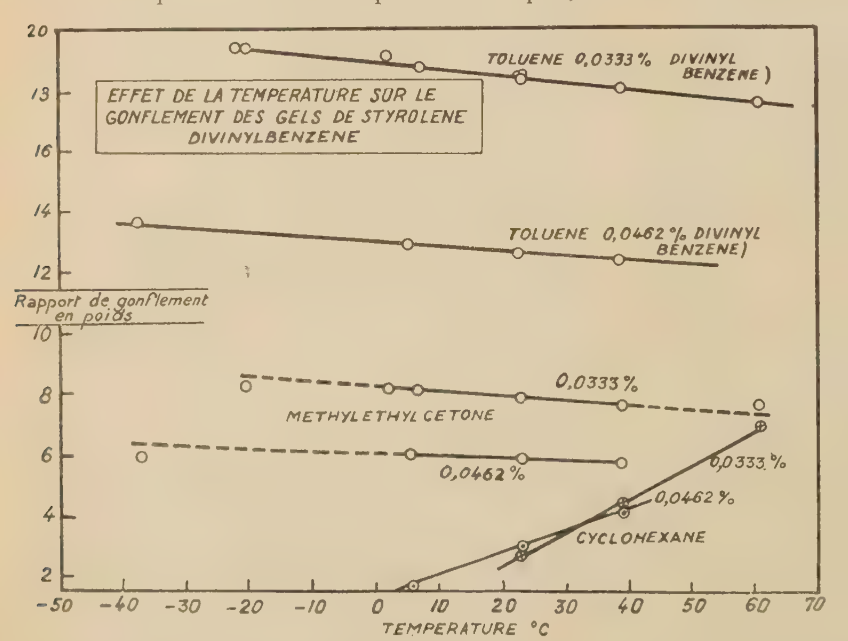


Fig. 4. — Rapport de gonflement en poids, W_0, (corrigé de la perte en polymère soluble) en fonction de la température pour les gels styrolène-divinylbenzène. Chaque point représente la moyenne de deux échantillons.

Influence de l'extension sur le gonflement. — Dans la théorie de l'élasticité du caoutchouc, on obtient ([6, 21, 22]) l'expression du changement d'entropie au passage de l'état non déformé à l'état déformé d'une manière semblable à celle par laquelle nous avons obtenu l'équation 7. Si on appelle γ le rapport de la longueur étirée l, à la longueur primitive l_0, le changement d'entropie calculé est :

$$(15)\quad \Delta S = -k\nu\left(\gamma^2 + \frac{2}{\gamma} - 3\right)/2.$$

Supposons que le changement d'énergie interne soit zéro, la force de rappel élastique f peut être trouvée et est :

$$(16)\quad f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right) = -T\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)\frac{1}{l_0} = \frac{k\nu T}{l_0}\left(\gamma - \frac{1}{\gamma^2}\right).$$

Quand l'extension est appliquée à un gel gonflé.

$$l_0/v_2^{1/3} - \frac{v_2 A_0 v_2^{2/3}}{M_c}$$

où A_0 est la surface de la section transverse de

l'échantillon sec. En partant de ces deux équations, on montre facilement que la tension élastique est

$$(17) \qquad \tau = \frac{\rho A_0 RT}{M_c}\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2 v_2}\right).$$

On peut substituer dans l'équation précédente de la tension la valeur de M_c tirée de l'équation 11. L'expression ainsi obtenue a été étudiée par FLORY (7) qui détermina la tension résultant d'une élongation de 300 % dans différents caoutchouc butyliques gonflés dans la cyclohexanone. Toutes les mesures cadrent avec les prévisions théoriques en utilisant pour μ une valeur de 0,3. Une telle valeur est considérablement plus faible que la valeur 0,42 obtenue par des mesures de pression osmotique sur le polylsobutylène.

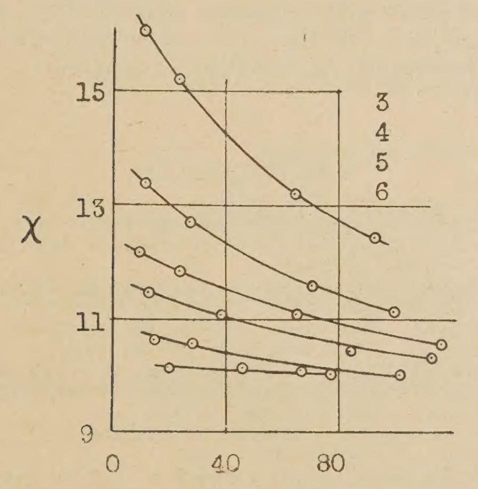


Fig. 5. — Variation de χ avec l'extension et le gonflement (caoutchouc naturel dans le toluène).

GEE (23) a vérifié directement la relation donnant la tension (équation 17) en mesurant la tension et le gonflement d'un gel en fonction de l'extension. Les résultats sont donnés dans la figure 5 dans laquelle la valeur

$$\chi = \frac{\rho}{TA_0(l/l_0 - l_0^2/l^2 v_2)}$$

qui devrait être une constante est portée en fonction de l'extension pour différents degrés de gonflement. La figure 5 indique que χ ne devient constant que pour des faibles extensions et lorsque le degré de gonflement est suffisamment élevé. D'autres expériences montrent que l'on n'observe la valeur minimum constante de χ que pour de bons agents de gonflement. D'autres expériences encore, ainsi que des considérations théoriques ont amené GEE à conclure que les caoutchoucs fortement gonflés obéissent d'une manière satisfaisante aux théories du gonflement et de la tension, mais non les échantillons faiblement gonflés, ou secs. On a émis l'hypothèse que le comportement anormal de ces deux derniers cas était dû à la sous-estimation, dans le caoutchouc sec, du taux de réduction du nombre de configurations dû à l'extension. L'origine du désaccord semble avoir son origine dans l'écart entre la théorie (équation 2) et la réalité. Il est probable que le nombre de configurations effectivement possibles dans le caoutchouc sec, est beaucoup plus faible que celui qu'indique les considérations statistiques, par suite, peut-être, de l'alignement parallèle de portions de chaînes. Au cours du gonflement ces alignements sont graduellement rompus et les configurations du réseau se distribuent de plus en plus au hasard, se rapprochant ainsi de l'hypothèse primitive.

Cette conclusion importante indique que les valeurs déterminées par gonflement avec de mauvais agents de gonflement, sont probablement moins précises que l'on ne pensait précédemment.

GEE (18) a également montré d'autres désaccords entre la théorie et l'expérience pour les mauvais agents de gonflement. Dans ce travail il mesurait le gonflement en fonction de l'extension pour des caoutchoucs placés dans différents liquides. L'effet théorique de l'extension est donné par une simple modification de l'équation 11 qui devient :

$$(18) \qquad -\text{Log}\,(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2 = \frac{\rho V_1}{M_c}\frac{l_0}{l}.$$

Les prévisions de cette équation sont très bien vérifiées pour les bons agents de gonflement alors qu'avec les mauvais, des écarts se produisent ainsi que le montre la figure 6. Auparavant FLORY et REHNER (24) avait montré que l'équation 18 était en accord avec les résultats obtenus pour l'influence de l'extension sur le gonflement des caoutchoucs butyliques dans le xylène.

Par une analyse poussée, GEE fut capable de montrer que le désaccord, dans le cas des mauvais agents de gonflement, était principalement dû au fait que l'équation 1 ne donnait pas de bons résultats pour les dérivées partielles de l'énergie libre de dilution en fonction de la composition, les valeurs théoriques de $\partial \Delta \overline{F}_1 / \partial v_2$ étant trop grandes. Cet effet perturbateur disparaît quand le rapport de gonflement dépassait trois environ. Ceci ne modifie en rien la valeur des travaux précédemment discutés sur l'évaluation de μ, etc., car l'écart envisagé ici ne

concerne que les différentielles de l'équation 1 et non l'équation elle-même.

Conclusion. — L'application des méthodes statistiques aux solutions et aux réseaux de polymères a suscité un renouvellement d'intérêt dans l'étude du gonflement des réseaux de polymères dans les liquides. On a montré que, pour les bons agents de gonflement, la théorie s'avère quantitativement correcte alors qu'elle n'est que qualitativement vérifiée par les mauvais. Des mesures de gonflement ont été à la base de nouvelles méthodes de détermination du poids moléculaire des polymères, des constantes d'interaction dans les sytèmes polymères-liquides, des chaleurs et des entropies de dilution. Jusqu'à présent les résultats obtenus sont quelque peu approchés, mais la détermination des valeurs de μ pour les systèmes gels-liquides par des moyens indépendants doit améliorer l'exactitude jusqu'à ce quelle rejoigne celle des méthodes absolues, et ce, tout au moins pour les bons liquides de gonflement. L'étude du gonflement s'est révélée être un auxiliaire précieux pour nos méthodes d'investigation du comportement du caoutchouc, à la fois sec et gonflé. L'application d'extensions et les améliorations à la technique actuelle fourniront sûrement de nouvelles informations intéressantes et confirmeront le fait que les mesures de gonflement font partie intégrante de la science des polymères.

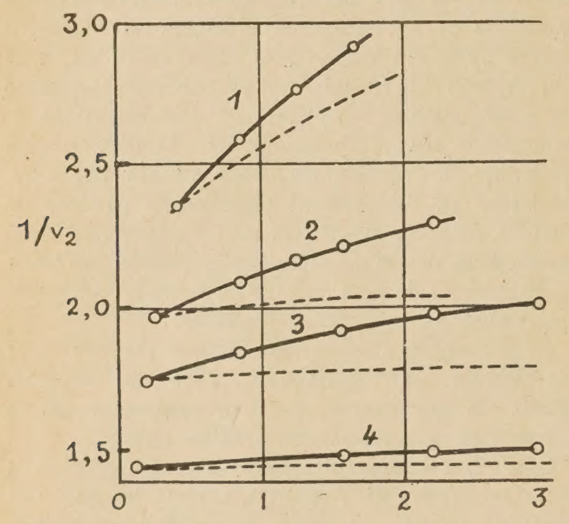


Fig. 6. — Effets de l'extension sur le gonflement maximum dans le cas de mauvais agents de gonflement. Les courbes en tirets sont théoriques.

1. *n*-acétate de propyle (ajouter dans ce cas 0,5 aux ordonnées).
2. Acétate d'éthyle.
3. Méthyléthylcétone.
4. Formiate d'éthyle.

Remarque. — La connaissance du manuscrit de Boyer et Spenser ([13]) avant sa publication, ainsi que plusieurs entretiens avec ces auteurs ont aidé considérablement la réalisation de cette note.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Huggins. — *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942) ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942) **44**, 431 (1943) ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
(2) Flory. — *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942) ; **12**, 428 (1944) ; **13**, 453 (1945).
(3) Miller. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **39**, 54 (1943).
(4) Huggins. — *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 980 (1943).
(5) Flory et Rehner. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
(6) Flory et Rehner. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
(7) Flory. — *Chem. Rev.*, **36**, 51 (1944).
(8) Guth et Mark. — *Monatsh.*, **65**, 93 (1934).
(9) Kuhn. — *Kolloid-Z.*, **68**, 2 (1934).
(10) Staundinger, Heuer et Huseman. — *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 323 (1936).
(11) Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 276 (1942) ; **38**, 418 (1942) ; *I. R. I. Trans.*, **18**, 266 (1942).
(12) Boyer. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 363 (1945).
(13) Boyer et Spenser. — *J. Polymer Sci.* Sous presse.
(14) Doty et Schlener. — Résultats non publiés.
(15) Doty et Zable. — *J. Polymer Sci.*, **1**, 90 (1946).
(16) Doty et Mishuck. — *J. Amer. Chem. Soc.*, Sous presse.
(17) Flory. — *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 417 (1946).
(18) Gee. — *Trans. Faraday Soc.* Sous presse, ainsi qu'une communication privée.
(19) Doty, Brownstein et Pierce. — Résultats non publiés.
(20) Zimm, Agron et Doty. — Résultats non publiés.
(21) James et Guth. — *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
(22) Wall. — *J. Chem. Phys.*, **10**, 132 485 (1942).
(23) Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 585 (1946).
(24) Flory et Rehner. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 412 (1944).

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher), France — 23-7-1947.
Dépôt légal : 3e trimestre 1947.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).